ABHANDLUNGEN

DES

TOKIO DAIGAKU.

(Universität zu Tokio.)

No. 10.

PHYTOCHEMISCHE NOTIZEN

UEBER EINIGE

JAPANISCHE PFLANZEN.

VON

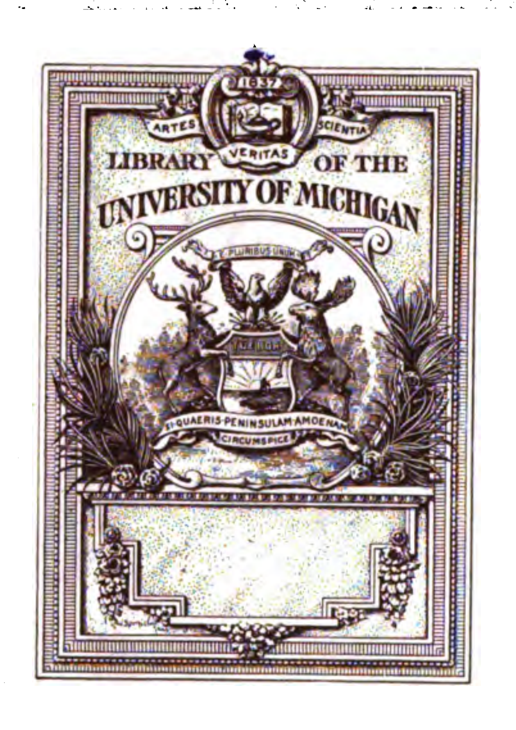
J. F. EYKMAN.

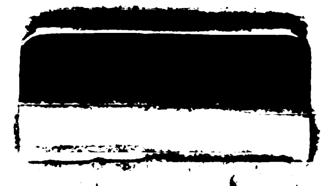
Professor für Chemie und Pharmacie an der medicinischen Facultät.

HERAUSGEGEBEN VOM TOKIO DAIGAKU.

TOKIO.

2543 (1883.)


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ABHANDLUNGEN

DES

TOKIO DAIGAKU.

(Universität zu Tokio.)

No. 10.

PHYTOCHEMISCHE NOTIZEN

UEBER EINIGE

JAPANISCHE PFLANZEN.

VON

J. F. EYKMAN.

Professor für Chemie und Pharmacie an der medicinischen Facultät.

HERAUSGEGEBEN VOM TOKIO DAIGAKU.

TOKIO.

2543 (1883.)

EINLEITUNG.

Die Japanische Flora, so interessant in botanischer Hinsicht, bietet eine Reihe von Pflanzen dar, welche auch in chemischer Hinsicht, toxicologisch wie pharmacologisch, das höchste Interesse verdienen.

Nur eine kleine Anzahl ist bis jetzt Gegenstand solcher Forschungen gewesen, und daher liegt hier noch ein ziemlieh unerschöpftes Feld zur Bearbeitung vor.

Die Wichtigkeit phytochemischer Untersuchungen von einheimischen Pflanzen erhellt leicht, wenn man die Schwierigkeiten ins Auge fasst, welche bei hiesigen forensischen Untersuchungen auftreten und eine Folge sind von der Unbekanntheit mit den giftigen Bestandteilen der einheimischen Flora. Wenn auch die üblichen Methoden zur Ausmittelung der Gifte es gestatten, unbekannte Gifte abzuscheiden und das physiologische Experiment an Tieren dann häufig über ihre Giftigkeit Auskunft geben kann, so ist es doch für ihre weitere Erkennung auf chemischem Wege erforderlich, dass man sowohl genauere Kenntnisse über diese Gifte selbst besitzt als auch solche andere nicht giftige Pflanzenbestandteilen kennt, welche zur Verwechslung mit bekannten Giften Anlass geben könnten.

Auch von medicinischem Standpunkte sind mehrere Pflanzen oder ihre Drogen wichtig, sei es dass sie wegen einer therapeutisch verwertbaren Wirkung einen Platz im Arzneischatz verdienen, sei es dass sie mehr locale Bedeutung besitzen, insofern sie als Ersatz von anerkannt wichtigen europöischen Pharmaca dienen können.

Schon früher hatte ich begonnen einzelne einheimische Pflanzen von obigem Standpunkte aus zu untersuchen, und ich habe diesen Plan wieder aufgenommen als mir mein Eintritt in die hiesige medicinische Facultät dazu weitere Gelegenheit bot. Es schien mir dabei zweckmässig, meine Aufmerksamkeit einstweilen auf die wichtigeren Bestandteile zu beschränken, um so eine grössere Zahl von Pflanzen oder Pflanzenteilen wenigstens vorläufig zu erledigen. Meine Untersuchungen bieten daher weder ein abgeschlossenes Ganze noch machen sie Anspruch auf etwaigen Erschöpfung der einzelnen Gegenstände. Den Herren T. Shimoyama, K. Tamba und T. Niwa, die mir dabei abwechselnd, jeder während eines Semesters, zur Seite standen bin ich für ihre Unterstützung zu lebhaftem Dank verpflichtet. Denselben Herren verdanke ich auch sämmtliche Angaben aus der mir nicht zugänglichen japanisch-chinesischen Litteratur.



Auch sei es mir hier gestattet, dankend die grosse Liberalität hervorzuheben, womit seitens des Tokio-Daigaku sowohl die oft grossen Quantitäten des zur Untersuchung dienenden Materials als das Laboratorium, auch während der Ferien, zu meiner Verfügung gestellt wurde. Die beigefügten Tafeln sind von Herrn K. Tsikasawa ausgeführt.

Leider stand mir über Phytochemie nur eine sehr beschränkte Litteratur zu Gebote und hoffe ich, auch da, wo ich vielleicht nicht genügend die Arbeiten Anderer über verwandte Gegenstände benutzte, nachsichtige Beurteilung zu finden.

Tokio-Universität. J. F. EYKMAN.

INHALT.

EINLEITUNG.

I. ANDROMEDA JAPONICA THUNB.

Von den vielen in Japan und China einheimischen und zu der Gattung *Andromeda* gehoerenden Ericaceen ist die Andromeda Japonica eine hier allgemein als giftig bekannte Staude. Als solche findet sie sich schon in den ältesten Werken über Naturgeschichte Japan's und China's erwähnt.

Was sich in dieser Literatur über die Pflanze findet, lässt sich folgendermassen kurz zusammenfassen.

Die länglichen, bitter und zusammenziehend schmeckenden Blätter sind giftig und üben, von Pferden und Kühen gefressen, eine betäubende und giftige Wirkung aus. Daher die Namen: Basuiboku 馬酔木(1), Umakuwasu ウマクハズ(2), wie auch Shika kuwasu シカクハズ(3) und Sishi kuwasu シヽクハズ(4).

Ein Abzug der Blätter vertilgt Insecten und Würmer(5) und soll als Waschmittel bei Ulcerationen und Scabies und auch als Gegengift gegen Fugu(6) gebraucht werden; die zerstossenen Blätter können nach Sohki (Chin. Arzt) als Mittel gegen Schlangenbiss dienen, und der Geruch einer Abkochung der Blätter verursacht beim Menschen Kopfschmerz (7).

Die Pflanze wächst überall auf Bergen(8), ist immergrün und wird daher als Zierpflanze benutzt.

Eine Reihe von Namen sind in den verschiedenen Provinzen in Gebrauch.(9)

(1—3) Ba = Uma = Pferd, sui=betäubend, boku = Baum, kuwasu = nicht essen, Shika = Hirsch.

(4) Thunberg, Flora Japonica: „sis kwas, i. e. Leo non edat vel leoni non conducit edere: sis enim leonem significat. Item sishi gakure" (gakure = sich verstecken.)

(5) Honzokomoku keimo 本草綱目啓蒙

(6) Daher der Name Fugu Shiba (Fugu=Giftfisch, Shiba=Pflanze) 河豚柴

(7) Yudoku Somoku Susetsu 有毒草木圖說. Auch wird da erwähnt, dass bei Hirschen, welche die Blätter fressen, die Hörner plötzlich abfallen. In der Honzokomoku 本草綱目 von Lishishin 李時珍 wird noch angegeben, dass ein Abzug der Blätter das unreine Blut bei der Frau nach der Geburt abtreibt.

(8) Thunberg und Oldham fanden sie bei Nagasaki, Bürger in Homamdake, Savatier in Hakone und Sagami (Franchet und Savatier, Enumeratio plantarum). Nach Sohki wächst sie in China in den Wäldern von Kohto.

(9) In Honzokomoku keimo finden sich noch folgende Namen:

Yosebi ヨセビ
Yoshimi ヨシミ
Yoshimishiba ヨシミシバ
Yomeba ヨメバ
Dokushiba ドクシバ
Kasukui カスクイ
Onasakamori ヲナサカモリ
Teakishiba テアキシバ
Aseboshiba アセボシバ

Die am meisten üblichen sind: *Asebo* アセボ und *Basuiboku.*

E. Kämpfer in seinen *Amönitates exoticae* Fasc. V. p. 896. A° 1712 beschreibt diese Pflanze etwas ausführlicher unter den Namen Asjebo und Asjemi. In Thunberg's Flora Japonica p. 181 findet sich eine gute Beschreibung nebst einer Abbildung der Pflanze (1)

Soweit ich in Erfahrung habe bringen können, wurde diese Pflanze hier schon mehrfach zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht, und es hat sich dabei herausgestellt, dass ihre Giftigkeit keinem Alkaloide zuzuschreiben sei, dass die Blätter giftiger sind als das Holz und dass das Gift nicht durch Bleiacetat gefällt wird, Diese Resultate wurden schon vor etwa sieben Jahren im hiesigen Laboratorium erhalten. Unabhängig davon beschäftigte ich mich kurze Zeit mit der Untersuchung des Holzes (Ende 1880-Anfang 1881) auf Wunsch des Herrn Nagayo Sensai, Chefs des Central-Gesundheitsamts. Es war ein Vergiftungsfall, der damals zu dieser Untersuchung Veranlassung gab. Wiewohl es mir leicht gelang, eine amorphe, fast farblose Substanz von heftig beizendem Geschmack abzuscheiden(2), so konnte ich doch, weil ich die Untersuchung unterbrechen musste, damals nicht nachweisen, in wieweit diese Substanz rein war, und in wieweit ihr als solcher die giftige Wirkung des Holzes zuzuschreiben war.

Yosebo ヨセボ
Gomajakishiba ゴマヤキシバ
Shiyari-shiyari シヤリシヤリ
Hassasagi ハササギ

Auch kommen in alten Liedern vor:

Asemi アセミ
Asemo アセモ
Asebi アセビ

Chinesische Namen sind,

Shinboku 梫木
Tin-shu-kwa 珍珠花 (tin = merkwürdig, shu = Kugel, kwa = Blume)
Bei-han-kwa 米飯花 (Bei han = gekochter Reis, kwa = Blume)

Der Name *Dodan,* von Franchet & Savatier u. A. erwähnt für A. Japonica, ist der des Enkyanthus Japonicus, wie mir Herr Prof. Ito Keisuke freundlichst mitteilte.

(1) Caulis arboreus, ramosus. Rami terni vel plures subumbellati, striato-angulati, glabri, purpurascentes, a casu foliorum nodulosi erecti, iterum ramulosi. Folia in ultimis ramulis frequentia, alterna, petiolata, obovato-lanceolata, acuta, inferne attenuata in petiolos a medio ad apicem crenata, patentissima vel reflexa, nervosa, glabra, bipollicaria. Petioli semiteretes, sulcati, rubri, lineam longi. Flores in apicibus ramulorum racemosi. Racemi alterni, laxi, rubri digitales. Pedicelli teretes, incrassati, erecti, lineam longi. Bracteae subulatae, sparsae sub et in pedicellis. Perianthium ante florescentiam 5-gonum, acutum, glabrum, altero latere rubrum altero viride, ad basin fere 5-partitum; laciniae lanceolatae, vix lineam longae. Corolla 1-petala, subcylindrica ore quinquefido, alba, calyce brevior, 5-striata. Filamenta 10, receptaculo inserta, linearia, alba, calyce triplo breviora. Antherae ovatae, erectae, intus gibbae, purpurascentes. Germen superum, 5-striatum, convexum, glabrum. Stylus filiformis, viridis, brevissimus. Stygma simplex, obtusum viride purpureum. Capsula ovato-globosa, 5 sulca angulis obtusis, glabra, 5 valvis, 5 locularis. Semina plurima, minuta.

(2) Sie wurde erhalten aus den mit Wasser oder verdünntem Weingeist dargestellten Extrakten durch wiederholte Ausziehung mit starkem Alkohol und Versetzen der alkoholischen concentrirten Lösung mit Aether. Die alkoholhaltige ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen amorphen, in Wasser schwierig, in Alkohol und Essigsäure leicht löslichen Rückstand.

Erst im Frühjahr 1882 konnte ich diese Untersuchung mit grösseren Quantitäten Materials (Blätter) wieder aufnehmen.

Zur Darstellung des Giftes wurden ziemlich grosse Quantitäten der frischen Blätter mit Wasser infundirt und das erhaltene Infus auf dem Dampfbade zur dünnen Sirupconsistenz eingedampft und danach filtrirt. Zuerst wurde etwa ein halbes Liter dieses Infuses wiederholt mit officinellem Aether ausgeschüttelt; der ätherische Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers löste sich nur zum Teil in Chloroform auf, und der Chloroform-Auszug hinterliess einen fast farblosen Rückstand, welcher sich durch das physiologische Experiment auf Kaninchen heftig giftig erwies (*). Eine andere Probe des Infuses mit Chloroform geschüttelt zeigte, dass dieses Menstruum das Gift bei weitem reiner aufnimmt, als Aether(†), weshalb ich zum Ausschütteln der übrigen, grösseren Mengen des Infuses Chloroform benutzte.

Die durch Destillation concentrirte Chloroformlösung, welche grünlich gefärbt war, wurde mit soviel Petroleumäther versetzt, dass keine Ausscheidung mehr stattfand(‡). Dieselbe war nur wenig gefärbt und amorph; sie wurde in alkoholhaltigem (käuflich officinellem) Aether aufgenommen und diese Lösung wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt. Die wässerigen Schichten wurden getrennt und in flachen Schalen bei gelinder Wärme eingetrocknet. Sie schieden dabei eine gelbe, ölartige Substanz ab, welche bei weiterem Eintrocknen in dünnen Schichten glasklare, farblose oder schwach gelblich gefärbte Rückstände hinterliess, woran nicht die geringste Neigung zur Krystallisation zu erkennen war. Auch durch partielle Fällung der ätherischen oder chloroformösen Lösung mittelst Petroleumäther erhielt ich nur amorphe Fällungen. Die meist farblosen Anteile wurden gesondert aufbewahrt. Der Rest, sowie die in dem Aether etc. zurückgebliebenen Portionen, welche nach dem Abdestilliren der Lösungsmittel zurückgewonnen wurden, bildeten eine gelbbräunliche, amorphe Masse, welche in wässeriger Lösung auf Lakmus deutlich sauer reagirte. Weil die reineren

---

(*) Bei der häufig wiederholten Ausschüttelung mit Aether schieden sich aus dem Infus Krystalle ab, welche gesammelt und abgewaschen fast völlig weiss waren und bei Verbrennung bedeutende Mengen kohlensauren Kalk haltige Asche zurückliessen, wonach es scheint, dass in den Blättern ein krystallisirendes Kalksalz vorhanden ist. Bei der weiteren Untersuchung habe ich dies aber nicht weiter verfolgt. Auch wurde in den Blättern gefunden:

66.7 % Wasser,
1.33 % in Petroleumäther,
7.86 % in Alkohol lösliches Extrakt und
2.38 % viel Calciumcarbonat haltige Asche.

(†) Aether nimmt ausserdem beträchtliche Mengen anderer Substanzen auf, welche mit Bleiacetat einen starken gelben Niederschlag, mit Eisenchlorid Blaufärbung erzeugen.

(‡) Das wässerige sirupöse Infus (mehrere Liter betragend) wurde in Portionen mit etwa 2-3 Liter Chloroform ausgeschüttelt, dann das Chloroform abgehoben und abdestillirt und oft zu erneuten Ausschüttelungen verwendet. Etwa 100 gr. in Chloroform lösliche Substanz von schwach grünlichgelber Farbe wurden auf diese Weise erhalten. Die Ausfällung mit Petroleumäther hatte den Zweck, die völlige Verjagung des Chloroforms durch längere Erwärmung zu umgehen und eventuell anwesende in Petroleumäther leicht lösliche Substanzen zu entfernen. Durch Destillation der chloroformhaltigen Petroleumätherlösung wurde der gelöste Anteil zurückgewonnen und bei späteren Reinigungen verwendet.

Anteile keine oder nur eine weinrothe Färbung mit Lakmus erzeugten, schien eine sauerreagirende Substanz beigemischt. Ich behandelte darum diese Quantität wie folgt. Sie wurde, in Chloroform gelöst, mehrere Tage mit etwas Bleihydroxyd unter öfterm Umschütteln stehen gelassen. Es bildete sich ein bräunlich-gelber Bodensatz, während bedeutende Mengen Blei in Lösung übergingen. Von der filtrirten Lösung wurde das Chloroform abdestillirt und über den Rückstand schwach überhitzter Wasserdampf geleitet(*) Was in der Retorte zurückblieb, war eine ölige Flüssigkeit und eine wässerige. Die letztere enthielt bedeutende Mengen Blei, die ölige Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten gummiähnlich fest. Sie wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und mit alkoholhaltigem (käuflich officinellem) Aether behandelt. Hierin löste sie sich zum grossen Teil, indem eine weissliche Bleiverbindung ungelöst zurückblieb, welche daher wohl in Chloroform, nicht aber in Aether löslich war. Die ätherische Lösung enthielt nur Spuren Blei, welche leicht durch einmalige Ausschüttelung mit ein wenig Wasser und Durchleiten von etwas H_2S entfernt werden konnten. Die ätherische Lösung mit etwas Weingeist versetzt, lieferte, mit Wasser ausgeschüttelt, Auszüge, welche bei der Eindunstung sich wie früher verhielten und zu spröden, glasartigen, amorphen Massen eintrockneten. Die am meisten farblosen Anteile wurden wieder gesondert aufgehoben und stimmten in ihren Eigenschaften mit den früher erhaltenen Quantitäten überein.

Die in Aether ungelöst gebliebene Bleiverbindung wurde mit Chloroform übergossen der Einwirkung von H_2S ausgesetzt. Das bleifreie Filtrat lieferte beim Verdampfen ebenfalls einen amorphen, gelben Rückstand.

Die etwas mehr gefärbten Rückstände der wässerigen Ausschüttelungen und die in den ätherischen Menstrua gelöst zurückgebliebenen Quantitäten wurden nochmals in Chloroform gelöst, diese Lösung wurde dann mit Wasser und soviel K_2CO_3- lösung geschüttelt, dass die Reaction sehr schwach alkalisch war. Aufbrausen wurde dabei nicht beobachtet. Die wässerigen und chloroformösen Schichten, welche beide bräunlich gefärbt waren, wurden getrennt und die chloroformöse Lösung mit etwas Tierkohle geschüttelt, wodurch sie sich klar filtriren liess. Das Filtrat wurde partiell mit Petroleumäther gefällt und die weniger gefärbten Anteile gesondert getrocknet und mit *absolutem* Aether gekocht. Der filtrirte Auszug liess beim Eindunsten einen schwach gelblichen Rückstand, welcher

---

(*) Es hatte dies den Zweck, leicht flüchtige Körper zu entfernen. Das wässerige Destillat, worauf eine sehr geringe Menge eines fettigen Körpers zich zeigte, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach freiwilliger Verdunstung desselben blieb aber nur eine sehr geringe Menge Rückstand, welcher, in Wasser verteilt und einem Kaninchen eingespritzt, keine deutlichen Vergiftungssymptome zeigte. Mit concentrirter Salzsäure färbte es sich röthlich. Beim Ueberleiten des Wasserdampfes entwickelte sich ein eigentümlicher, nicht sehr unangenehmer, aber betäubender Geruch. Es kommt mir wahrscheinlich vor, dass schon beim Ueberleiten von schwach überhitztem Wasserdampfe Zersetzung eintritt unter Bildung eines betäubend riechenden Körpers, weil auch bei mehrstündigem Ueberleiten des Wasserdampfes dieser Geruch in gleich intensiver Weise auftritt und das Nicht- Auftreten von Vergiftungssymptomen sowie die röthliche Färbung mit H Cl dagegen spricht, dass die Substanz unverändert überdestillire.

in wässeriger Lösung völlig neutral reagirte. Mit Salzsäure auf Pt-Blech erhitzt, entstand Dunkelblaufärbung, nachher intensive Purpurfärbung, und unter Bildung weisser Dämpfe blieben höchst geringe Spuren Asche zurück. Mit conc. Salzsäure übergossen entstand nach einiger Zeit Dunkelblaufärbung.

Die wässerige $K_2 CO_3$ haltige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt; der abgehobene Aether, mit etwas Wasser gewaschen und der freiwilligen Verdunstung überlassen, hinterliess wieder einen amorphen (schwefelsäure-freien) Rückstand, der stark saure Reaction zeigte und mit Salzsäure ebenfalls blau wurde. Hiernach scheint das reine Gift entweder durch Oxydation oder unter dem Einflusse schwacher Basen als Zersetzungsprodukt einen sauerreagirenden Körper zu bilden; vielleicht findet dies auch schon durch Bleihydroxyd statt; dies würde erklären, wie beim Schütteln der chloroformösen Lösung des Giftes mit $Pb (O H)^2$ während mehrerer Tage sich immer mehr von einer Bleiverbindung in dem Chloroform löst. Weil auch verdünnte Säuren, sogar Oxalsäure, beim Erwärmen das Gift sichtbar zersetzen, scheint mir bei der Darstellung und Reinigung jede Anwendung von chemisch wirkenden Agentien unstatthaft und nur diejenige Methode zu empfehlen, welche, wenn auch mit Verlust, die Erhaltung eines reinen Präparates auf mehr mechanischem Wege ermöglicht.

Es wurden deshalb die erhaltenen reineren Portionen, nach dem Trocknen zu Pulver zerrieben, wiederholt mit Petroleumäther und Benzol ausgezogen und nochmals in alkoholhaltigem Aether gelöst. Nach dem Ausschütteln mit Wasser wurden die resultirenden verdünnt alkoholischen Lösungen wieder bei mässiger Wärme eingetrocknet und die spröde glasartige Substanz gepulvert.

Sie war schwierig in kaltem, besser in heissem Wasser und leicht in Weingeist, Eisessig, Amylalkohol, Chloroform und alkoholhaltigem (käuflich officinellem) Aether löslich. Petroleumäther und Benzol lösten dagegen sehr wenig. Die wässerige Lösung wurde weder gefällt noch verändert durch Eisenchlorid und Silbernitrat und hatte einen bitteren, stark beizenden Geschmack.

Beim Verbrennen schmilzt sie, verbreitet scharfe Dämpfe und hinterlässt keine Spur Asche. Mit concentrirter HCl übergossen, zeigt sie, auf weisser Unterlage betrachtet, nach einiger Zeit eine schöne reine Blaufärbung; unter Bildung einer bläulichgrauen Trübung wird die Lösung allmählich mehr röthlich und zuletzt missfarbig.(*)

Wird die blaue Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht an der Peripherie eine schöne violettlich rothe Farbe.

In alkoholischer Lösung mit concentrirter HCl erwärmt, entsteht eine prachtvolle dunkle Purpurviolettfärbung. Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt, trübte sich die wässerige Lösung und färbte sich

---

(*) Neben dem stechenden Geruch der Salzsäuredämpfe liess sich ein eigentümlicher, etwa an Spiräa ulmaria erinnernder Geruch wahrnehmen. Auch beim Kochen der Substanz mit verdünnten Mineralsäuren war ebenfalls ein besonderer, etwas mehr rhamnusähnlicher Geruch zu erkennen.



schön (carthaminähnlich) roth unter Ausscheidung eines bräunlichen harzigen Stoffes. Concentrirte Schwefelsäure löste es mit bräunlichrother Farbe, die beim Stehen an der Luft schöner, rosaroth wurde. Durch die Cyanprobe konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden.

Als dosis letalis für Kaninchen wurden pro K° Körpergewicht etwa 3 mgr. bei subcutaner Injection gefunden.

Gewicht Kaninchen p. K°	Eingespritzte Quantität der Substanz	Dosis berechnet auf 1 K° Körpergewicht	Resultat
3.24	9.5	2.9	Tod in 1¾ h.
2.8	5.5	2.	Hergestellt nach einigen Stunden
1.35	4.5	3.3	Tod in 1 h.
1.28	3.5	2.8	Tod in 3 h.
1.25	2.5	2.	Hergestellt nach einigen Stunden

Die äusseren Symptome, welche ich bei Kaninchen wahrnahm, sind etwa folgende: bei ungefähr letaler Dosis fängt das Kaninchen nach 15-20 Minuten an, unter Hervorbringung klagender oder schreiender Laute zurückziehende Bewegungen mit dem Kopfe zu machen. Diese werden allmählich stärker, wobei dann die Bewegung des Kopfes nach vorwärts gepaart geht mit weiter Oeffnung des Maules und der Nasenlöcher und schnalzenden Lauten. Oefters wurde Defäcation oder Harnlassen beobachtet. Die Körperwärme nimmt deutlich ab, und das Tier kann sich weniger gut bewegen. Es tritt Paralysis der Extremitäten auf, die Mucosa des Mundes und der Nasenhöhlen sind sehr anämisch, und unter Ausfluss von Schleim tritt nach einigen Convulsionen, anscheinend durch Erstickung, der Tod ein.

Hunde beginnen bald nach der Darreichung des Giftes zu erbrechen.(†)

In Anklang mit dem japanischen Namen *Asebodoku* = *Asebo-gift* habe ich für die Substanz den Namen *Asebotoxin* gewählt.

Zwei Elementaranalysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0.2732 gr. bei 110°—115° getrocknet gaben 0.2631 gr. Trockensubstanz und nach Verbrennung 0.5815 gr. CO_2 und 0.1983 gr. H_2O

II. 0.3288 gr. bei 110°—115° getrocknet lieferten 0.3181 gr. Trockensubstanz und 0.7073 gr. CO_2 und 0.2078 gr. H_2O.

Zur weiteren Bestätigung der Reinheit der Substanz wurde das noch übrige Pulver mit absolutem Aether (über Na destillirt) übergossen und in

(†) Die Erscheinungen sind denjenigen analog, welche ein wässeriges Infus der Blätter zeigt. 1 Cm³ eines solchen Infuses, correspondirend mit etwa 200 mgr. der jungen Blätter, tödtete ein Kaninchen von etwa 1·14 K° Körpergewicht und stimmt deshalb in toxischer Wirkung mit ungefähr 3—4 mgr. des Giftes überein.

zwei Portionen getrennt. Es zeigte sich dabei, dass das Asebotoxin in diesem Menstruum schwieriger als in nicht- absolutem Aether löslich ist. Sowohl von dem in Aether gelösten als von dem darin ungelöst gebliebenen Teil wurden nach dem Trocknen bei 110°—115° Elementaranalysen ausgeführt. Der in Aether gelöste Teil löste sich nach dem Eintrocknen ebenso in absolutem Aether schwierig auf.

Gefunden wurde:

III. *In Aether ungelöster Anteil*

0.3575 gr. lieferten 0.7929 gr. CO_2 und 0.2368 gr. H_2O

IV. *In Aether gelöster Teil*

0.3898 gr. gaben 0.8651 gr. CO_2 und 0.2610 gr. H_2O

Also in Procenten:

	I	II	III	IV	Mittel
C = 12	60.28	60.64	60.49	60.52	60.48
H = 1	7.58	7.29	7.36	7.44	7.405
O = 16	32.19	32.17	32.15	32.04	32.115

Die Uebereinstimmung der Zahlen III und IV, auch in Vergleich mit I und II, dürfte noch für die Reinheit des Asebotoxins sprechen. Es blieb mir nun noch eine kleine Quantität von dem bei der partiellen Lösung in Aether zurückgebliebenen Anteile, um einige weitere Reactionen anzustellen.

Die wässerige Lösung reducirte beim Kochen alkalische Kupferlösung(*) und wurde nicht von Bleiacetat, Goldchlorid, Kupfersulfat, Quecksilberchlorid und Eisenchlorid verändert noch gefällt. Durch Bleisubacetat (Bleiacetat + NH_3) entstand eine flockige Trübung. Die Lösung in Alkohol reagirte auf Lakmus neutral, die warm bereitete wässerige Lösung veränderte blaue Lakmustinktur nicht oder färbte sie kaum röthlich violett. Auch die Lösung in Chloroform, mehrmals auf Lakmuspapier eingetrocknet, veränderte dieses nicht.

Ein Teil des wässerigen Infuses, woraus durch Chloroform das *Asebotoxin* erhalten war, wurde wiederholt mit officinellem Aether ausgeschüttelt. Bei dem Abdestilliren des Aethers blieb, namentlich bei den letzten Anteilen mehr farblos, eine krystallinische Masse zurück, welche mit Bleiacetat einen chromatgelben, mit Quecksilberchlorid einen weissen und mit ammoniakaler Silberlösung einen starken schwarzen Niederschlag erzeugte; Eisenchlorid gab Fällung und tiefe Grünblaufärbung. Die Rückstände reagirten sauer und wurden mit Chloroform zur Entfernung des noch gelösten Asebotoxins ausge-

(*) Eine gleiche Quantität dieser wässerigen Lösung, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, lieferte nach dem Abfiltriren des braunen harzigen Zersetzungsproduktes und Neutralisation mit Natronlauge eine anscheinend wenigstens gleichstarke Reduction. Da das abgeschiedene, harzige, in Weingeist und Aether leicht lösliche Zersetzungsprodukt keine sichtbare Reduction mit alkalischer Kupferlösung zeigte, scheint die gelöst bleibende Substanz eine stärkere Reductionsfähigkeit als das Asebotoxin zu besitzen.



zogen, dann mit Wasser gekocht und die Lösung mit essigsaurem Blei gefällt. Nach dem Abfiltriren des orangegelben Präcipitates wurde aus dem Filtrate das Blei entfernt. Nach Eindunsten der Flüssigkeit wurden gelblich gefärbte Krystalle erhalten, die in grösseren Quantitäten aus dem Rest des wässerigen Infuses gewonnen wurden. Dieser wurde warm mit Bleiacetat gefällt, aus dem Filtrate das Blei grossenteils durch verdünnte Schwefelsäure und zuletzt durch H_2S gefällt. Nach Eindampfen des Filtrates und längerem Stehen schied sich eine Krystallmasse ab, welche durch Umkrystallisation aus Wasser und verdünntem Alkohol etwas gereinigt wurde. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Wasser und verdünntem Alkohol konnte ich sie nicht völlig farblos erhalten. Dies gelang aber folgendermassen: ein Teil wurde in 20 Teilen absolutem Weingeist gelöst, wenn nöthig filtrirt und etwa 200 Teile absoluten Aethers zugesetzt. Durch Schütteln dieser Lösung mit Tierkohle wurde die Flüssigkeit völlig farblos und klar. Nach dem Abfiltriren wurden der Lösung etwa 100 Teile Wasser zugesetzt und dann der Aether abdestillirt. Die zurückbleibende verdünnt alkoholische Lösung lieferte nach dem Abkühlen ganz farblose, glänzende, völlig gleichförmige Krystallnadeln. Sie wurden bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und zur Entfernung von eventuell anhängenden Spuren Asebogenin mit Aether abgewaschen und nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Diese Substanz, *Asebotin*, hatte folgende Eigenschaften:

Farblose und glänzende Nadeln, welche sehr wenig in kaltem, gut aber in kochendem Wasser löslich sind; Petroleumäther, Benzol, Chloroform und absoluter Aether lösen es nicht oder sehr wenig.(*) Die Lösung in Wasser hat einen rein bitterlichen Geschmack. Alkohol, auch absoluter, und Eisessig lösen es sehr leicht. Es reagirt neutral, und seine wässerige Lösung wird von den gewöhnlichen Metallsalzen, auch Bleiacetat, weder verändert noch gefällt. Mit Bleisubacetat (Bleiacetat + NH_3) aber giebt es eine starke weisse Fällung. Für den Schmelzpunkt fand ich 147°5 (uncorr.), für das spec. Gew. 1.356 bei 15°. In kleinen Dosen, etwa 5 mgr., in etwas warmer Lösung Kaninchen eingespritzt, zeigte es keine abnormen Erscheinungen.

In verdünnten Alkalien, etwas weniger leicht in Ammoniak, löst es sich in grossen Mengen auf zu einer farblosen Lösung, worin verdünnte Säuren wieder einen nach einiger Zeit krystallisirenden Niederschlag bewirken(†) An der Luft färbt sich die alkalische Lösung nach längerer Zeit braun. Mit

(*) Einige Löslichkeitsbestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur führten zu etwa folgenden Verhältnissen.

Wasser	1 : 2000 à 2500
absoluter Aether	1 : 6000 à 6600
Chloroform	1 : 25000

(†) 0.4758 Gr. des *Asebotins* lösten sich leicht auf in einer verdünnten Kalilösung, welche 0.105 gr. reine KOH enthielt. Brom verursacht in dieser alkalischen Lösung eine hellgelbe Abscheidung, durch Ueberschuss übergehend in eine in Chloroform und Aether sehr lösliche und bei Verdampfung sich amorph abscheidende Substanz, welche allmählich eine hochrothe Farbe annimmt.

Salpetersäure erwärmt und eingedampft blieb ein in Wasser mit gelber Farbe löslicher Rückstand, der deutliche Quantitäten Oxalsäure enthielt.

Alkalische Kupferlösung wird in der Kochhitze durch das Asebotin nicht reducirt, nach vorheriger Erhitzung mit verdünnten Mineralsäuren findet aber starke Reduction statt; ammoniakale Silberlösung wird nicht reducirt.

In einer feuchten Atmosphäre von Ammoniak mehrere Tage unter eine Glocke gestellt färben sich die mit Wasser befeuchteten Krystalle röthlich braun.

Bei 100° getrocknet verloren sie kein Krystallwasser.

Elementar-Analysen:

I 0.3130 gr., bei 100° getrocknet, lieferten 0.1574 gr. H_2O und 0.6548 gr. CO_2

II 0.3533 gr., bei 100° getrocknet, lieferten 0.1775 gr. H_2O und 0.7383 gr. CO_2

oder in Procenten:

	I	II	Mittel	Berechnet auf $C_{24} H_{28} O_{11}$(*)
C = 12	57.05	56.90	57.	56.7
H = 1	5.59	5.58	5.6	5.5
O = 16	37.36	37.43	37.4	37.8

Kocht man das *Asebotin* mit verdünnten Mineralsäuren, so wird die Flüssigkeit bald trübe und scheidet sich eine krystallinische Substanz, *Asebogenin*, aus, indem die Flüssigkeit nach Erkältung und Filtration starke Reaction gegenüber alkalischer Kupferlösung zeigt.

1.427 Gr. *Asebotin* mit etwa 30 Cm^3 verdünnter Schwefelsäure (c^a 1:7) gekocht, lieferten, nach dem Abwaschen und Trocknen bei 100°, 0.941 Gr. = 65.9% in absolutem Aether leicht lösliches *Asebogenin*. Filtrat und Waschwasser wurden mit Baryumcarbonat unter Erwärmung behandelt, nach Filtration die Flüssigkeit zu einem kleinen Volum eingeengt und mit starkem Alkohol versetzt. Das Filtrat lieferte nach Verdunstung eine bedeutende Quantität eines amorphen, hellgelblich gefärbten, ganz in ihrem äusseren Ansehen Glucose- ähnlichen Substanz, die stark reducirend auf alkalische Kupferlösung wirkte.

0,4462 gr. *Asebotin* lieferten, mit etwas grösserer Quantität verdünnter Schwefelsäure (1:15) gekocht, bis sich das *Asebogenin* wieder abgeschieden hatte, und nachher noch mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, 0.280 gr. = 62.7%, ebenfalls in absolutem Aether ganz und leicht lösliches *Asebogenin*. Das Filtrat wurde unter Erwärmung mit $Na_2 CO_3$ fast vollkommen neutralisirt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt und auf ein bestimmtes Volum verdünnt; sie zeigte bei der Titration mit einer alkalischen Kupfer-

(*) Wegen der vollkommnen Uebereinstimmung der Resultate dieser beiden Analysen wurde eine dritte nicht ausgeführt. Wenn auch mehrere empirische Formeln sich aus diesen Zahlen berechnen lassen, welche mehr oder weniger annähernd stimmen, ist nur die obige angeführt, weil sie am besten mit den Spaltungsprodukten durch Säuren übereinstimmt.

lösung einen Reductionswerth von 36.2 Glucose. Weil ich keine grössere Quantität des Asebotins mehr besass, musste ich die weitere quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte unterlassen.

Das Asebogenin, welches bei andauerndem Kochen mit den verdünnten Mineralsäuren sich grünlich gelb abschied, wurde leicht völlig farblos erhalten durch mehrmalige Lösung in starkem Alkohol und Fällung mit der etwa zehnfachen Menge Wasser.

Eigenschaften des Asebogenins.

Farblose, sehr feine Krystallnadeln, welche in kaltem, wie auch in kochendem Wasser sehr wenig löslich sind. Auch in Chloroform ist es unlöslich, dagegen löst es sich in Alkohol und Aether, auch absolutem, wie in Essigsäure, sehr leicht auf.

Es ist geruchlos, reagirt neutral und giebt mit Bleisubacetat (NH_3 + Bleiacetat) starke weisse Fällung. Als Schmelzpunkt fand ich 162° — 163° (uncorr.) In Alkalien ist es leicht löslich.

0.2958 gr., bei 100° C getrocknet, lieferten 0.1439 gr. H_2O und 0.6764 gr. CO_2 oder in Procenten:

		Berechnet auf $C_{18} H_{18} O_7$
C = 12	62.37	62.48
H = 1	5.40	5.20
O = 16	32.23	32.37

Eine zweite Analyse konnte ich wegen Mangels an Substanz nicht ausführen.

Durch seine Zusammensetzung, Schmelzpunkt etc. und namentlich schon durch seine sehr geringe Löslichkeit in kochendem Wasser und leichte Löslichkeit in absolutem Aether unterscheidet sich das Asebogenin scharf von dem Asebotin.

Die Spaltung dieses letzteren konnte durch die Gleichung:

$$C_{24} H_{28} O_{12} + H_2O = C_{18} H_{18} O_7 + C_6 H_{12} O_6$$

ausgedrückt werden. Nach dieser hätte ich erhalten müssen 68.1% Asebogenin und 35.4% Glucose, während ich fand: 1° Mal 65.9%, 2° Mal 62.7% Asebogenin und 36.2% Glucose. Das Deficit an Asebogenin, welches da am grössten war, wo die grösste Quantität schwefelsäurehaltigen Wassers bei der Spaltung gebraucht wurde, kann auf Rechnung der geringen Löslichkeit des Asebogenins in kaltem Wasser gebracht werden.

Bei dem Vergleich der Eigenschaften des Asebotins mit anderen Bitterstoffglucosiden, kommt Phloridzin in vielen Hinsichten damit überein, unterscheidet sich aber schon u. a. durch seine Phloridzein-Ammoniak-Reaction, wovon ich mich durch Vergleich mit zwei Proben Phloridzin überzeugte.

Mehr weicht es in seinen Eigenschaften von dem in Ericaceen aufgefundenen Arbutin(*) ab, welches aber nur um die Elemente des Wassers vom Asebotin zu differiren scheint.

(*) Ein hier vorräthiges Muster Arbutin wurde in einer feuchten NH_3—Atmosphäre blau gefärbt, was ich in der mir zugänglichen Litteratur nicht erwähnt fand.

$$2\ C_{12}\ H_{16}\ O_7 - 2\ H_2O = C_{24}\ H_{28}\ O_{12}$$
Arbutin Asebotin.

Auch ist das *Asebogenin* verschieden von dem *Hydrokinon*, welches *Hesse* als Spaltungsprodukt des *Arbutins* fand.

Ebenso kann das *Asebotin* nicht mit dem *Methylarbutin* (Schmpt. 168°-169°) identisch sein wegen seines niedrigeren Schmelzpunktes, der geringen Löslichkeit in kaltem Wasser und der abweichenden Eigenschaften des *Asebogenins* (Schpt. 162°-163°) von dem *Methylhydrokinon* (Schpt. 53°)(*) Möglich aber ist es, dass bei der Spaltung des *Asebotins* etwas Hydrokinon sich bildet nach der Gleichung

$$C_{24}\ H_{28}\ O_{12} + 4\ H_2O = 2\ C_6\ H_{12}\ O_6 + 2\ C_6\ H_6\ O_2$$

oder Chinhydron nach der Gleichung

$$C_{18}\ H_{18}\ O_7 = C_6\ H_6\ O_2 + C_{12}\ H_{10}\ O_4 + H_2\ O,$$

worauf vielleicht die grünliche Färbung des *Asebogenins* hinweisen würde.

Ein Teil des aus dem wässerigen Infuse durch Bleiacetat gefällten Niederschlags wurde, in Wasser verteilt, mit H_2 S zerlegt und heiss filtrirt. Das Filtrat wurde eingeengt und die braune Extraktmasse mit starkem Alkohol ausgezogen. Der Auszug wurde mit Aether versetzt, wobei sich eine braune harzige Substanz ausschied. Die Lösung, die braun gefärbt war, lieferte nach der Destillation einen braunen Rückstand, der mit essigsaurem Blei einen orangegelben Niederschlag, mit Eisenchlorid dunkle Grünblaufärbung gab und deutlich sauer reagirte.

Ich extrahirte diese braune Substanz dann mit Wasser, schüttelte die Lösung wiederholt mit Aether aus und behandelte den Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers mit Wasser und kohlensaurem Calcium, concentrirte das Filtrat und fällte mit starkem Alkohol. Es entstand ein weisser Niederschlag, welcher abfiltrirt, ausgewaschen und in Wasser gelöst wurde. Die mit Salzsäure versetzte Lösung wurde wieder mit Aether ausgeschüttelt, welcher dann einen Rückstand zurückliess, welcher zum Teil krystallisirte und nach Reinigung durch Umkrystallisation aus Wasser zum Teil farblose, scharfe Krystalle bildete. Dieselben hatten einen kühlenden säuerlichen Geschmack und gaben mit $Fe_2\ Cl_6$ dunkel grünlich blaue Färbung ohne Bildung eines Niederschlags. Diese blaue Lösung wurde auf Zusatz von Alkali intensiv violettroth, Bleiacetat gab starken weissen Niederschlag, in Essigsäure löslich. In saurer erwärmter

(*) Das von *A. Michael* synthetisch erhaltene *Methylarbutin* aus Acetochlorhydrose und dem Kaliumsalze des Methylhydrokinons wird (Berl. Ber. *14.* 2099) als leicht löslich in Wasser und Alkohol beschrieben.

Für die bei 120° entwässerte (wobei sie $^1/_2$ Mol. H_2O verlor) Substanz fand *A. Michael*, der Theorie entsprechend, im Mittel 54.3% C und 6.6% H., während ich für das lufttrockne *Asebotin* 57% C und 5.6% H. fand, Zahlen, welche zu viel von einander differiren, um eine Identität beider Körper wahrscheinlich zu machen.

Weil das synthetisch erhaltene *Methylarbutin* mit $Fe_2\ Cl_6$ nicht blau wird, ist A. Michael der Ansicht, dass diese Arbutin-Reaction dem Hydrokinonglucoside eigen ist. Da das Asebotin diese Blaufärbung nicht zeigt, würde eine Identität mit dem Arbutin (Hydrokinon-Glucosid) auch hiedurch ausgeschlossen sein.

Lösung entfärbt sie schnell $KMnO_4$ und CrO_3, beide unter CO_2 Entwickelung. Sie reagirte in wässeriger Lösung stark sauer und war in Wasser gut, in Aether ziemlich, in Alkohol leicht, in Chloroform nicht löslich. Alkalische Kupferlösung wurde nicht, ammoniakale Siberlösung stark reducirt. Der Schmelzpunkt (etwa 160°—170°) war schwierig zu bestimmen, weil sich dabei Gasbläschen entwickelten. Beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern bildete sich ein krystallinisches Sublimat, das sich Eisenchlorid gegenüber ganz wie die Säure verhielt. Ob diese Substanz als solche vorkommt oder durch die Einwirkung der Salzsäure als Zersetzungsprodukt entstand, muss ist unentschieden lassen. Ich erhielt sie in zu kleiner Quantität. um sie noch weiter zu untersuchen; vielleicht ist sie aus einem durch Erwärmen mit HCl spaltbaren, ätherischen Derivat einer (protocatechusäureähnlichen) Säure entstanden (*)

Die harzige, sowie die gelbe, mit Bleiacetat orangegelben Niederschlag gebende Substanz wurden aus einer Portion getrockneter Blätter in grossen Quantitäten erhalten. Die grob gepulverten Blätter wurden mit Weingeist percolirt, der Auszug durch Destillation so weit concentrirt, dass sich eine grüne, fettige Substanz abschied, dann colirt und bis zur Entraktconsistenz eingeengt. Das Extrakt wurde mit sehr starkem Alkohol behandelt und dann etwa das doppelte Volum Aether zugesetzt; dadurch schied sich eine rothbraune, dicke, sirupöse Masse ab, welche gesondert wurde (siehe unten); von der Lösung wurde der Aether und Alkohol durch eine geeignete Destillation zurückgewonnen. Als Rückstand blieb dann eine rothbraune, sirupöse Masse, woraus sich allmählich eine grosse Menge eines graugelben Bodensatzes abschied. Dieser wurde von dem mehr flüssigen Teil getrennt und liess nach der partiellen Ausziehung mit absolutem und verdünntem Weingeist eine bedeutende Quantität eines citronengelben Pulvers zurück. Durch wiederholte Reinigung und partielle Lösung oder Umkrystallisation mittelst verdünnten Alkohols konnte ich diese Substanz in zwei Teile von verschiedener Zusammensetzung trennen. Etwa 15 gr. eines schon gelben Pulvers, aus verdünntem, kochendem Alkohol in feinen Nadeln krystallisirend, gab, nach dem Trocknen bei 120°—125° C. analysirt, folgende Zahlen:

I	0.4558	gr.	lieferten	0.1801	gr.	H_2O	und	0.9148	gr. CO_2
II	0.4469	„	„	0.1721	„	„	„	0.8951	„ „
III	0.3997	„	„	0.1566	„	„	„	0.8020	„ „

oder in Procenten:

	I	II	III	Mittel
C = 12	54.73	54.6	54.7	54.7
H = 1	4.38	4.28	4.35	4.34
O = 16	40.89	41.12	40.95	40.96

(*) Möglich auch ist es, dass Chinasäure, welche in anderen Ericaceen gefunden wurde. vorhanden ist. Ein vorläufiger Versuch, durch Oxydation des alkohol-ätherischen Extraktes mit MnO_2 und verd. H_2SO_4, Chinon zu erkennen, hatte keinen Erfolg. Es entwickelte sich viel CO_2 und auch Ameisensäure, ein Chinongeruch war jedoch nicht deutlich bemerkbar.

Eine andere Quantität, den mehr unlöslichen Anteil in Alkohol bildend und durch längere Ausziehung der ursprünglich gelben Substanz mit Alkohol zurückbleibend, lieferte nach mehrmahliger Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol von obigen abweichende Zahlen. Drei Proben als Resultat von drei gesonderten Reinigungsprocessen wurden analysirt. Sie wurden bei 120—125° getrocknet, wobei sie resp. 9.02%, 10.—% und 9.1% Wasser verloren. Auf Trockensubstanz berechnet und nach Abzug von sehr geringen Spuren Asche gaben

I	0.4114 gr.	0.1260 gr. H_2O	und 0.8989 gr. CO_2	
II	0.4001 „	0.1229 „ „	und ——— „ „	(*)
III	0.3754 „	0.1140 „ „	und 0.8176 „ „	

oder in Procenten:

	I	II	III	Mittel	$C_{24}H_{16}O_{11}$ (†)
C = 12	59.6	—	59.4	59.5	60.—
H = 1	3.4	3.41	3.37	3.39	3.33
O = 16	37.2	—	37.23	37.11	36.67

Sowohl durch die procentische Zusammensetzung als durch ihre Eigenschaften stimmt diese Substanz sehr nahe mit dem Quercetin überein. Sie bildet gelbe, kleine Krystallnadeln, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Aether und leicht löslich in heissem, verdünntem Alkohol sind. In Alkalien löst sich das *Asebo-quercetin* mit intensiv gelber Farbe auf, und diese Lösung wird von verdünnter Schwefelsäure stark gelatinös gefällt. Die mit Wasser verdünnte weingeistige Lösung gab mit Eisenchlorid Grünblaufärbung, mit Bleiacetat orangerothen Niederschlag. Letzteres Reagens schlägt es vollkommen aus seinen Lösungen nieder. Conc. H_2SO_4 und HCl färben es hochorangegelb. Mit ammoniakaler Silberlösung, wie auch beim Erwärmen mit alkalischer Kupferlösung tritt starke Reduction ein.

Wird die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung in Alkali mit Natriumamalgam versetzt, so tritt beim schwachen Erwärmen die *Stein*sche Paracarthaminreaction ein. Die entstandene rothe Farbe ging durch Alkalien in grün über, und auch die alkalische Lösung des Asebo-quercetins gab sofort mit Natriumalgam Grünfärbung.

Die andere Portion gelben Pulvers, für welche als mittlere Zusammensetzung aus drei gut übereinstimmenden Analysen gefunden war:

54.7 % C
4.34 % H und
40.96 % O,

enthielt, mit den Zahlen für Asebo-Quercetin verglichen, weniger Kohlenstoff (c^a 5%) und mehr Wasserstoff (c^a 1%) als letzteres und war auch in ihren Eigenschaften etwas verschieden. Die Lösung in Alkali wurde nämlich von

(*) Das CO_2 konnte in Folge eines Versehens bei der Wägung nicht bestimmt werden.
(†) Die *Liebermann*'sche Formel für Quercetin



verdünnter Schwefelsäure nicht gefällt, die Paracarthaminreaction trat schon ohne Erwärmung intensiv ein, alkalische Kupferlösung wurde beim Kochen weniger schnell reducirt, und auch die Löslichkeit in Wasser war grösser.

Die erhaltenen Zahlen stimmen aber ziemlich gut mit den für Quercitrin angegebenen Formeln.

	%C	%H	%O
(1) $C_{15} H_{14} O_8$	55.9	4.35	39.75
(2) $C_{33} H_{30} O_7$	56.7	4.3	39.0
(3) $C_{36} H_{38} O_{20}$	53.4	4.8	41.8
Asebo-Quercitrin	54.7	4.34	40.96

Nur von der Liebermann'schen Formel.(3) weichen sie etwas erheblich ab. nl. um 1.3% C und etwa 0.5% H. Dies liess sich aber erklären durch einen Gehalt an Quercetin, weil die vollkommene Trennung von Quercetin und Quercitrin nicht leicht gelingt. Durch weitere Umkrystallisation konnte ich auch noch eine kleine Quantität mit den für Quercetin beschriebenen Eigenschaften absondern. Leider ging mir aber eine grosse Quantität bei der Reinigung durch Zerspringen des Becherglases verloren, so dass ich die gereinigte Substanz nicht in genügender Menge erhielt, um neue Elementaranalysen auszuführen. Dieselbe zeigte folgende Eigenschaften:

Schwach hellgelbe, kleine Nadeln, welche in heissem Wasser ziemlich gut, in Alkalien leicht mit intensivgelber Farbe löslich waren. In heissem, verdünnten Weingeist löste es sich ebenfalls leicht auf. Die wässerige, wie die verdünnt alkoholische Lösung gab mit Bleiacetat starken, orange*gelben* Niederschlag, mit Eisenchlorid Blaugrünfärbung, welche durch Alkalien nicht in violett überging. Ammoniakale Silberlösung wurde stark, alkalische Silberlösung beim Kochen *langsam* reducirt. Die alkalische Lösung gab mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert *keinen* Niederschlag, und diese Lösung zeigte *ohne* Erwärmen sehr schön die Paracarthaminreaction.

Auch die rothbraune Masse, welche aus dem weingeistigen Extrakte durch starken Alkohol und Aether gefällt war, habe ich noch etwas näher untersucht. Die Masse löste sich in wenig Wasser zu einem klaren dünnen Sirup auf, gab aber auf Zusatz von viel Wasser einen starken hellröthlichbraunen Niederschlag. Dieser wurde abfiltrirt, durch Lösen in wenig Weingeist und Fällung mit Aether oder auch mit Wasser wiederholt gereinigt. Zur Entfernung eines Gehalts an Aschebestandteilen löste ich sie in Weingeist, setzte etwas Salzsäure zu und fällte mit Wasser.

Diese Substanz, welche ich *Asebofuscin* nennen werde, trocknet im

(1) Aus Dragendorff's Quali- und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen.
(2) Hlasiwetz und Pflaundler, Kawalier und Rochleder.
(3) Die neueste Formel von Liebermann und Hamburger. Die Spaltung des Glucosides in Quercetin und Isodulcit findet nach folgender Gleichung statt: $C_{36}H_{38}O_{20} + 3H_2O = 2C_6H_{14}O_6 + C_{24}H_{16}O_{11}$.

feuchten Zustande auf dem Wasserbade zu einem dunkelschwarzbraunen Harz zusammen. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, bildet es aber ein hellbräunliches Pulver, welches auf dem Wasserbade nicht schmilzt. Es ist in Wasser nicht oder äusserst wenig, in Alkohol leicht mit dunkelbrauner Farbe löslich, nicht löslich dagegen in Aether und Chloroform, wie in kochendem Benzol, ein wenig löslich in kochendem Amylalkohol. In Alkalien löst es sich mit brauner Farbe. Beim Erwärmen mit alkalischer Kupferlösung, sowie mit ammoniakaler Silberlösung ist keine deutlich sichtbare Reduction neben der dunklen Färbung der Flüssigkeit zu beobachten. Die stark mit Wasser verdünnte weingeistige Lösung wird von Eisenchlorid dunkler und grünlich braun gefärbt und gefällt. Bleiacetat bildet in dieser verdünnt-alkoholischen Lösung, ebenso wie ammoniakale Chlorcalciumlösung, hellbraungelben Niederschlag. Goldchlorid giebt dunkelpurpurne Fällung. Mit Natriumamalgam entsteht ebensowenig in saurer Roth-, als in alkalischer Lösung Grünfärbung. Wurde in die alkoholische Lösung unter Erhitzung Salzsäuregas geleitet, so färbte sie sich schön intensiv rothbraun. Wasser fällte daraus einen violetten Niederschlag; dieser wurde nochmals in Weingeist gelöst und mit Wasser ausgefällt. Ihre Lösung in Alkohol ist schön dunkelweinroth. Diese Substanz, welcher der Name *Asebopurpurin* beigelegt sei, löst sich beim Uebergiessen mit Kalilauge darin mit prachtvoll grüner Farbe auf, welche nach einiger Zeit in braun übergeht. Die stark mit Wasser verdünnte weingeistige Lösung gab mit Bleiacetat grünlichen Niederschlag und färbte sich mit $Fe_2 Cl_6$ schmutzigbraun. Getrocknet bildet es ein dunkelviolettliches Pulver.

Sowohl von dem *Asebofuscin* als dem *Asebopurpurin* wurden noch Elementaranalysen gemacht.

Asebofuscin

I 0.3956 gr. der bis 120° getrockneten Substanz lieferten 0.1756 gr. H_2O und 0.8625 gr. CO_2

II 0.4085 gr. der bis 120° getrockneten Substanz lieferten 0.1831 gr. H_2O und 0.8978 gr. CO_2

oder in Procenten:

	I	II	Mittel
C = 12	59.5	59.9	59.7
H = 1	4.93	4.95	4.94
O = 16	35.57	35.15	35.36

Asebopurpurin

I 0.3862 gr. der bis 145° getrockneten Substanz gaben 0.1615 gr. H_2O und 0.9082 gr. CO_2

II 0.3303 gr. der bis 160° getrockneten Substanz gaben 0.1436 gr. H_2O und 0.7696 gr. CO_2

oder in Procenten:

	I	II	Mittel
C = 12	64.1	63.8	63.95
H = 1	4.64	4.83	4.73
O = 16	31.26	31.37	31.32

Weiter habe ich die Untersuchung der Andromeda Japonica Thunb. nicht fortgesetzt; doch dürften die erhaltenen Resultate schon einen vorläufigen Einblick in die Art ihrer Bestandteile geben. Auch habe ich es unterlassen müssen, zu verfolgen, in welcher Form der Stickstoff in dieser Pflanze vorkommt. Eigentümlich ist es, dass das Asebo-purpurin in feuchtem Zustande eine Farbe besitzt, welche auch bei der Einwirkung von Natrium-amalgam auf Asebo-quercetin und- quercitrin auftritt, und dass in allen diesen Fällen diese Farbe durch Alkali in grün übergeht. Das Asebo-fuscin zeigt diese Farbereactionen nicht. Weil auch das Asebotoxin beim Kochen mit verdünnten Säuren dieselbe rothe Farbe erzeugt, welche bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Quercetin in sauren Flüssigkeiten auftritt, (ohne dass diese Farbe nach dem Alkalischmachen in grün überging) scheint mir dieses auf einen einfachen genetischen Zusammenhang der verschiedenen Asebo-bestandteile hinzuweisen.

II. SCOPOLIA JAPONICA MAX.

Diese (wegen ihrer capsula bilocularis operculo circumscissa) den Hyoscyameen angehörende Solanee ist schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen, weil sie in ihrer Wirkung der Atropa Belladonna ganz ähnlich zu sein scheint. Ihre Wurzel wird auch gewöhnlich mit dem Namen "Japanische Belladonna" bezeichnet und scheint unter diesem Namen auch schon im europäischen Handel angetroffen zu sein. In Japan werden die daraus dargestellten Galenica, besonders das Extrakt, an der Stelle der Belladonnapräparate therapeutisch verwerthet.

Nach Dr. Martin enthält sie Solanin, nach Dr. Langgaard(*) verdankt sie aber ihre Wirkung zwei Alkaloiden, welche er folgendermassen erhielt. Das erstere wurde aus dem alkoholischen und mit Bleiacetat behandelten Auszuge dargestellt und durch Ausschüttelung mit Chloroform der schwefelsäurehaltigen wässerigen Lösung entzogen; dieses hinterliess beim Verdampfen einen teilweise in zarten Nadeln krystallisirten Rückstand, welcher mit einer gelben schmierigen Materie verunreinigt war. Mit Wasser ausgekocht wurde die Flüssigkeit nach dem Erkalten filtrirt und das Filtrat vorsichtig auf dem Wasserbade bei niedriger Temperatur eingeengt und mit Ammoniak versetzt. Von dem dabei entstandenen weissen Niederschlage wurde abfiltrirt, der Niederschlag auf dem Filter mit wenig Wasser ausgewaschen und in Alkohol aufgenommen, welcher nach seiner Verdunstung farblose Krystalle zurückliess. Es wurde mit dem Namen *Rotoïn* belegt, nach dem japanischen Namen der Pflanze „ Roto ". Es zeigte das Verhalten eines Alkaloides, wurde aber nur in geringer Menge erhalten, weshalb eine genauere Prüfung nicht vorgenommen wurde. Einige Tropfen der wässerigen Lösung des schwefelsauren Salzes, in das Auge eines Kaninchens gebracht, riefen Pupilleerweiterung hervor. Das zweite Alkaloid, *Scopolein* genannt, wurde in grösserer Menge in der Wurzel aufgefunden und durch weitere Ausschüttelung mittelst Chloroform der alkalisch gemachten Flüssigkeit entzogen. Es bildete eine gelbliche, harzige Masse, die sich in vollkommen trocknem Zustande zu einem gelblich grauen Pulver zerreiben liess und grosse Neigung zusammenzukleben zeigte. Weder das Alkaloid noch seine Salze konnten aber krystallisirt erhalten werden. Auf den tierischen Organismus zeigte es dem Atropin ähnliche Wirkung. Auch in einer Notiz von Holmes (Pharm. Journ. and trans. Apr. 1880) über die botanische Herkunft eines Specimens der Wurzel von Scopolia Japonica findet sich, dass Prof. Flückiger der Ansicht sei, dass darin Atropin vorzukommen scheint.

In der japanischen und chinesischen Literatur findet sich in Kurzem Folgendes: Die Pflanze wächst überall auf Bergen und in Thälern und erreicht eine Höhe von über 1 Fuss. Die Blüthen sind violett oder gelb. Die perennirende,

---

(*) Mittheilungen der Deutschen Gesellschaft für Natur- und Völkerkunde Ost- Asiens. Yokohama Dec. 1878.

im Frühjahr neue Sprossen treibende, bitter und scharf schmeckende Wurzel, wie auch die Samen sind allgemein als giftig erwähnt und werden bei den folgenden Krankheiten empfohlen:

chronische Katarrhe der Luftwege,
Dysenterie und wässeriger Stuhlgang,
Caries der Zähne, Schlundanschwellung,
Verhärtung der Brustwarzen, schlecht eiternde Furunkel, Prolapsus ani, Syphilis, Hundsbiss, Krätze, Wechselfieber, Verletzungen mit spitzen Gegenständen u. s. w.(*)

Die meist üblichen Namen sind: Roto 茛菪 und Hashiridokoro ハシリドコロ. Andere Namen, dem Honzokomoku keimo entnommen, sind:

Onishirigusa ヲニシリグサ
Oomirugusa ヲホミルグサ
Yamasa ヤマサ
Nanazugikuya ナヽツ
Koka 虎掮
Sogowo 草牛黄
Gatoshi 牙痧子

Soweit mir bekannt, sind keine weiteren Mitteilungen über die Bestandteile dieser Pflanze gemacht worden. Die obigen, einander widersprechenden und immerhin noch sehr dürftigen Angaben liessen es, mit Rücksicht auf die hiesige therapeutische Verwerthung wünschenswert erscheinen, eine nähere Untersuchung vorzunehmen.

Etwa 10 K° Pulver der frischen, im August von Herrn Tamba (in Naganoken) eingesammelten Wurzel der wildwachsenden Pflanze stand uns dazu zur Verfügung. Der grössere Teil(†) wurde mit c^{a}. 85 procentigem Weingeist einige Male perkolirt und von dem Perkolate der Weingeist bis auf einen Rückstand von etwa 4 Liter abdestillirt. Es schied sich dabei ein fettes Oel ab, die Flüssigkeit reagirte sauer, war hellbräunlich gefärbt und zeigte starke Alkaloidreactionen, wie auch stark reducirende Eigenschaften gegenüber ammoniakaler Silber- und alkalischer Kupferlösung.

Weil das abgeschiedene Oel nicht unbedeutende Mengen fettsaures Alkaloid enthalten konnte, behandelte ich zu deren Zersetzung die Flüssigkeit mit

(*) Im Sanseizuye 三才圖會 findet sich, dass die Samen beim Menschen ein Gefühl verursachen, als ob man den Teufel vor Augen sehe, und dass sie bei Wahnsinn angewendet werden.

(†) Die frische Wurzel eines cultivirten Exemplars enthielt 62.6% Wasser und 1.4% Asche, die Blätter 84.1% Wasser und 2.15% Asche; während letztere nur Spuren Alkaloid enthielten, wurde in 10 Gr. der Wurzel soviel Alkaloid gefunden als mit 8.6 CM^3 $^1/_{20}$ N. Mayers Lösung übereinstimmt. In dem analysirten Pulver der wildwachsenden Wurzel wurde gefunden: 0.61% in Petroleumäther (Spt. 48°), 2.2% in absolutem Aether und 0.59% in absolutem Alkohol lösliche Substanz und 7.18% Asche. In dieser, viel Carbonat enthaltenden Asche wurde von einigen pharmaceutischen Schülern als Mittel aus zwei Bestimmungen, gefunden:
18.8% CO_2, 8.9% SiO_2, 8.4% Cl, 5.1% SO_3, 29.4% K_2O, 5.2% Na_2O und viel P_2O_5, CaO und MgO.

Bleioxyd(*) und liess damit mehrere Tage unter häufigem Umschütteln stehen. Die Flüssigkeit wurde dann zur weiteren Verjagung des Weingeistes noch etwas eingeengt und sodann mit Chloroform wiederholt ausgeschüttelt, bis nichts Bedeutendes mehr aufgenommen wurde. Die Chloroformlösungen wurden dann nach dem Concentriren zwei Male mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, worin das Alkaloid fast völlig überging. Die Chloroformlösung lieferte aber nach dem Abdestilliren eine ziemliche Menge Krystalle, welchen eine braune Materie beigemischt war. Sie wurden durch Abwaschung mit wenig Chloroform und weiter durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser und verdünntem Alkohol gereinigt (Scopoletin).

Die schwefelsäurehaltige Lösung des Alkaloides, welche aus saurer Lösung beim Schütteln mit Chloroform nur Spuren Alkaloid daran abgab, wurde mit Kalicarbonat alkalisch gemacht und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms wurde das rückständige Alkaloid in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Tierkohle behandelt und sodann nach dem Alkalischmachen mit Kalicarbonat wieder ausgeschüttelt.

Im Einklang mit den von Dr. Langgaard gemachten Erfahrungen wurde also 1° eine krystallinische Substanz, aus saurer Lösung, und 2° ein Alkaloid, aus alkalischer Lösung in Chloroform übergehend, gefunden. Weil ich aber mit grösseren Quantitäten arbeitete, konnte ich das letztere Alkaloid fast völlig farblos und grossenteils krystallisirt erhalten. Die aus saurer Lösung übergehende Substanz erwies sich aber als stickstofffrei und scheint mir deshalb das von Dr. Langgaard erhaltene Alkaloid aus saurer Lösung ein Gemisch gewesen zu sein. Die obenerwähnte stickstofflose Substanz besitzt folgende Eigenschaften.

Scopoletin. Farblose, feine Nadeln oder grössere prismatische Krystalle, welche meistens etwas grau- oder gelblich erhalten werden. Sie sind sehr schwer in kaltem, etwas besser in kochendem Wasser, schwer auch in Aether, besser in Chloroform und reichlich in warmem Weingeist und in Essigsäure löslich, unlöslich oder fast unlöslich dagegen in kochendem Schwefelkohlenstoff oder Benzol. Von diesen Lösungen fluoresciren die wässerige, stärker noch die alkoholische schön blau. Die wässerige, mit Säuren versetzte Lösung zeigt violetten Stich, die alkalische Lösung dagegen besitzt gelbe Farbe mit starker blauer Fluorescenz. Das Scopoletin löst sich leicht in Alkalien auf; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer auf Lakmus. Die gelbe Lösung in Aetzalkali wird mit Natriumamalgam röthlich braun, welche Farbe beim schütteln mit Luft weinroth wird.

Durch Tierkohle wird es, sogar aus weingeistiger Lösung, fast vollständig fixirt, und es lässt sich dann durch kochenden Alkohol derselben sehr schwierig wieder entziehen. Die Lösung in Ammoniak gab mit absolutem Alkohol krystallinischen Niederschlag, welcher leicht in Wasser mit gelber Farbe und

(*) Hierzu wurde gebraucht das Präcipitat, entstanden durch Versetzen einer warmen Bleiacetatlösung mit frischer verdünnter Kalkmilch. Nach mehrmaliger Auswaschung durch Decanthation wurde der kalkhaltige Niederschlag verwendet.

blauer Fluorescenz löslich war; in dieser Lösung gab $AuCl_3$ kobaltblauen, $AgNO_3$ bläulichen Niederschlag, Fe_2Cl_6 Grünfärbung und grünlich gelben Niederschlag. Auf dem Wasserbade verdampft hinterliess diese Lösung anscheinend unverändertes Scopoletin.

Die ammoniakale Lösung giebt mit Silbernitrat erwärmt langsame, auf Zusatz von etwas Kalilauge starke Silberausscheidung. Es reducirt ebenfalls alkalische Kupferlösung beim Erwärmen. Die wässerige mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung entfärbt $KMnO_4$ leicht unter CO_2 Entwickelung.

In Eisessig gelöst entfärbt es Brom und giebt damit ein in Nadeln krystallisirendes Substitut, welches in Wasser, Chloroform und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich ist.

Für den Schmelzpunkt fand ich 198° (uncorr.) Bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich und giebt ein krystallinisches Sublimat, das mit Ammoniak wieder stark blau fluorescirt; es verbrennt zuletzt, ohne Asche zu hinterlassen. Bei 100°-110° getrocknet verlor es kein Krystallwasser. Stickstoff konnte qualitativ nicht nachgewiesen werden.

Elementaranalysen

I 0.2356 gr. der bei 100°-110° getrockneten Substanz lieferten 0.5290 gr. CO_2 und 0.0881 gr. H_2O

II 0.4334 gr. der bei 100°-110° getrockneten, nur aus Wasser umkrystallisirten gelblichen Substanz lieferten 0.9683 gr. CO_2 und 0.1624 gr. H_2O

oder in Procenten:

	I	II	Mittel	Berechnet auf: $C_{12}H_{10}O_5$	$C_{10}H_8O_4$	$C_9H_8O_4$	$C_{18}H_{14}O_8$
C = 12	61.2	60.98	61.1	61.5	62.5	60.—	60.67
H = 1	4.2	4.16	4.18	4.27	4.16	4.44	3.93
O = 16	34.6	34.86	34.72	34.28	33.84	35.56	35.4.

Das Alkaloid, welches durch Tierkohle und durch Ausschüttelung seiner mittelst K_2CO_3 alkalisch gemachten Lösung mit Chloroform etwas gereinigt war, schied sich bei freiwilliger Verdunstung der sehr concentrirten chloroformösen Lösung an den Rändern völlig weiss und in feinen Nadeln krystallisirt und übrigens als eine halb krystallisirte, schwach gelbliche Masse ab, welche aber allmählich mehr und mehr krystallisirte. Die Krystalle waren jedoch wegen ihrer Feinheit nicht mechanisch von der beigemischten amorphen Substanz zu trennen.

Das Alkaloid war in verdünnten Säuren leicht und völlig löslich; diese Lösungen gaben mit allgemeinen Alkaloidreagentien Fällungen(*) und wurden durch Alkalien amorph, farblos gefällt.

Das Alkaloid schmolz noch unter 100° zu einer klaren, farblosen oder schwach röthlich gefärbten Flüssigkeit. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt

(*) Grenze der Fällbarkeit durch Mayer's Lösung C* 1 : 15000.

gab es auf Zusatz von Kaliumdichromat oder Ammonmolybdänat starke Entwickelung von Spiräa- und Benzaldehydgeruch.

Von diesem noch unreinen Alkaloide wurde eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gemacht.

0.3580 gr. der während mehrerer Stunden bei 105-110° getrockneten und geschmolzenen Substanz (wonach sie aber immer noch in Gewicht abnahm durch Verflüchtigung kleiner Quantitäten Alkaloides) gaben:

0.8635 gr. CO_2 und 0.2342 gr. H_2O oder

66.—% C und 7. 3% H.

Eine andere Portion wurde nochmals durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure, Behandeln mit Tierkohle und Ausschütteln der mit K_2CO_3 alkalisch gemachten Lösung mit Chloroform gereinigt. Die durch Destillation concentrirte Chloroformlösung war auch jetzt völlig farblos, hinterliess jedoch bei weiterer freiwilliger Verdunstung wieder einen nur zum Teil krystallisirten und völlig weissen Rückstand, welcher sich in ein nicht- zusammenklebendes Pulver verwandeln liess.

II 0.3359 gr. des bei 110° getrockneten und geschmolzenen Alkaloides lieferten:

0.8358 gr. CO_2 und 0.2370 gr. H_2O

III 0.2887 gr. des bei 105°—110° getrockneten Alkaloides ergaben 13.7 Cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° und 758^{mm}

also in Procenten:

		Tropeïn der Tropasäure $C_{17}H_{23}NO_3$
C = 12	67.9	70.58
H = 1	7.84	7.95
N = 14	5.4	4.84
O = 16	18.86	16.61

Wenn auch diese Zahlen noch nicht sehr genau mit den für $C_{17}H_{23}NO_3$ berechneten übereinstimmen, was wohl wegen der Unreinheit zu erwarten war, scheinen sie mir nicht in Widerspruch mit der Vermutung, dass in der Scopolia ein krystallisirtes Tropein vorhanden ist.

In kleineren Quantitäten erhielt ich es in völlig weissen Warzen von kleinen Krystallnadeln ohne sichtbare Beimischung einer gelben amorphen Substanz. Ihre wässerige Lösung gab mit Goldchlorid eine gelbe ölige Fällung, welche in der Wärme sich ganz oder zum Teil löst und beim Abkühlen sich wieder goldglänzend krystallinisch ausscheidet; unter dem Mikroskope zeigte es Blättchen, welche nicht sehr regelmässig begrenzt waren. $PtCl_4$ giebt einen zusammenklebenden Niederschlag; in stark verdünnten Lösungen tritt aber keine Fällung ein. Weil die Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass das erhaltene Alkaloid, wofür der Name Scopoleïn beibehalten sei, welchen Dr. Langgaard



für das von ihm erhaltene, amorphe, graue Pulver wählte, aus mehreren Tropeinen (vielleicht Hyoscyamin und Hyoscin) besteht, habe ich keine weiteren Versuche vorgenommen zur Trennung; die erhaltene Quantität reichte dazu nicht aus. Dass aber ein den natürlichen Alkeïnen der Solaneen nahe verwandtes Alkaloid in der Scopolia vorhanden ist, konnte ich noch durch einen Spaltungsversuch mittelst Barytwasser weiter darthun. Es wurde dabei nämlich eine Säure erhalten, welche in ihren Eigenschaften, soweit sie untersucht wurde, völlig mit den der Atropasäure übereinstimmten. Etwa ein halbes Gramm des *Scopoleïns* wurde mit der doppelten Menge Barythydrat und der dreissigfachen Menge Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre während einiger Tage im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre gab sich ein Spiräa- Geruch zu erkennen; der Inhalt wurde filtrirt, wobei eine sehr kleine Menge eines harzigen Körpers zurückblieb. Beim Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure trat der obenerwähnte Geruch stärker auf und schieden sich nach kurzer Zeit Krystalle aus, welche durch einmalige Umkrystallisation aus heissem Wasser völlig farblos und von vorzüglicher Reinheit erhalten wurden. Sie besassen folgende Eigenschaften:

Platte, glänzende, farblose Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, reichlich in Alkohol, Essigsäure, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ziemlich in warmem Benzol löslich sind. Auch sind sie leicht in Alkalien löslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer, verbreitet beim Erwärmen den Geruch der Atropasäure (nach Spiräa & Benzoesäure) und giebt mit essigsaurem Blei weissen Niederschlag. Mit ammoniakaler Silberlösung erwärmt findet keine, auf Zusatz von etwas Kalilauge aber starke Reduction statt. Auch alkalische $AuCl_3$ Lösung wird beim Erwärmen reducirt. Für den Schmelzpunkt fand ich 104° C (uncorr.) und 105.°3 (corrig). Weiter erhitzt entsteht ein krystallisirendes Sublimat und bleibt zuletzt keine Spur Asche zurück. Diese Eigenschaften stimmen mit denen der Atropasäure (Schmpt. 106°) überein.

In concentrirter Schwefelsäure löste es sich farblos, und diese Lösung nahm auf Zusatz von etwas Salpetersäure intensiv wein-bis braunrothe Färbung an.(*)

Das Filtrat der durch Salzsäure gefällten Atropasäure lieferte nach dem Alkalischmachen mit Ammoniak, Ausschütteln mit Aether und freiwilliger Verdunstung der ätherischen Lösung einen amorphen bräunlich gefärbten Rückstand, der einen etwas anilinähnlichen Geruch besass und im Exsiccator geringe Krystallisation zeigte. Seine Lösung in verdünnter Salzsäure gab mit $PtCl_4$, $AuCl_3$ und Mayer's Lösung Trübungen. Die Quantität dieses wahrscheinlich unreinen Tropins war zur weiteren Untersuchung nicht ausreichend.

(*) Bald nachher hatte ich Gelegenheit diese Reaction mit aus Europa bezogener Atropasäure anzustellen. Sie verhielt sich völlig der aus Scopoleïn erhaltenen Säure gleich. Eine Probe Tropasäure zeigte sich in dieser Beziehung von der Atropasäure verschieden, indem sie sich in conc. Schwefelsäure schwach röthlich, fast farblos löste, welche Lösung aber auf Zusatz von Salpetersäure vollkommen farblos blieb.



Die ursprüngliche mit Bleioxyd behandelte und mit Chloroform ausgeschüttelte Flüssigkeit gab nach dem längeren Stehen einen fast weissen krystallisirten Absatz in ziemlich grosser Menge. Dieser wurde gesondert, wonach die Flüssigkeit beim weiteren Eindampfen noch eine neue Quantität lieferte. Sie wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol oder Wasser gereinigt.

Diese Substanz, *Scopolin*, welche sich als das Glucosid des schon beschriebeden Scopoletins herausstellte, besitzt folgende Eigenschaften.

Scopolin. Weisse, nadelförmige Krystalle, welche ziemlich in kaltem, leicht in warmen Wasser wie in Weingeist löslich sind. Sie sind unlöslich in Aether und Chloroform. Die wässerige Lösung reagirt neutral und reducirt auch beim Kochen alkalische Kupferlösung nicht. Nach dem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren dagegen findet starke Reduction statt. Mit ammoniakaler Silberlösung färbt sich die Flüssigkeit beim Kochen gelb und giebt allmählich Silberausscheidung, welche auf Zusatz von Kali sogleich stark eintritt. In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit gelber Farbe. Die gelbe Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt blau. Schmelzpunkt 218° (uncorr.).

I 0.4385 gr., lufttrocken, lieferten nach dem Trocknen bei 105° 0,4100 gr. und beim Verbrennen 0.7608 gr. CO_2 und 0.1990 gr. H_2O

II 0.3393 gr. bei 120° getrocknet gaben 0.3174 gr. Trockensubstanz und 0.5878 gr. CO_2 und 0.1530 gr. H_2O

oder in Procenten, auf getrocknete Substanz berechnet:

	I	II	Mittel	Berechnet auf. $C_{24}H_{30}O_{15}$
C = 12	50.6	50.5	50.55	51.6
H = 1	5.4	5.36	5.38	5.37
O = 16	44.-	44.14	44.07	44.03

Bei der ersten Analyse wurde 6,5%, bei der zweiten 6.9% H_2O, auf Trockensubstanz berechnet, gefunden. Die Formel $C_{24} H_{30} O_{15}$. 2 H_2O verlangt 6.45%. Stickstoff konnte weder qualitativ noch quantitativ nachgewiesen werden.

0.3388 gr. der bei 105° getrokneten Substanz lieferten nach der Methode Dumas analysirt nur eine geringe Menge Gas, welche ich nicht weiter genau bestimmte, weil sie höchstens 0.2% betrug, also innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse liegt.

0.8068 gr. des lufttrocknen Scopolins lieferten nach dem längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Filtration der völlig erkalteten Flüssigkeit und Auswaschen mit Wasser 0.3033 gr. = 37.6% eines in Nadeln krystallisirenden Zersetzungsproduktes.

Das Filtrat wurde mit Baryumcarbonat behandelt und nach der Neutralisation filtrirt. Das Filtrat, zum Trocknen verdampft, lieferte einen weisslichen syrupösen Rückstand. Weil er eine Barytverbindung enthielt, warscheinlich des gelöst gebliebenen Zersetzungsproduktes, habe ich auf die quantitative Bestimmung verzichtet; doch konnte ich durch wiederholte Ausziehung mit starkem

Alkohol 0.2561 gr. einer barytfreien, klaren und schwach gelblich gefärbten amorphen Substanz erhalten, welche das Reductionsvermögen der Glucose zeigte. Die 0,2561 gr. (bei 110° getrocknet), wurden in 50 Cm^3 Wasser gelöst und mit *Fehling*'scher Kupferlösung titrirt. Für 10 Cm^3 derselben wurden im Mittel 9.8 Cm^3 verbraucht, während für reine Glucose 9.76 Cm^3 verlangt werden.

Ein andermal wurden aus 1.2 gr. des lufttrocknen Scopolins durch Kochen mit verdünnter Salzsäure 0.4571 gr. = 38.1% des unlöslichen Zersetzungsproduktes erhalten.

Von einer gesondert gereinigten Quantität Scopolin, welche mehrere Tage unter dem Exsiccator gestanden hatte, wurden 0.4135 gr. nochmals zur H_2O Bestimmung gebraucht. Durch Trocknen bis 155° verlor es 0.0275 gr. = 6.65% H_2O.

1.3035 gr. dieses unter dem Exsiccator getrockneten Scopolins gaben mit 20 Cm^3 (1 : 10) verdünnter Schwefelsäure gekocht 0.4894 gr. des krystallinischen Zersetzungsproduktes. Zur Entfernung des noch gelösten Anteils wurde das Filtrat dann wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt, welches nach dem Abdestilliren noch 0.0154 Gr. krystallisirten Rückstand liess. Es waren daher im Ganzen 0.5048 gr. = 38.73% des krystallisirten Zersetzungsproduktes erhalten. Das von dem Chloroform getrennte Filtrat wurde fast völlig neutralisirt, erwärmt und nach Abkühlung bis 100 Cm^3 verdünnt. Von dieser Flüssigkeit wurden im Mittel 6.62 Cm^3 für 10 Cm^3 Fehling's Lösung verbraucht, woraus sich eine Quantität von 0.772 gr. = 59.2% Glucose berechnen lässt. Ein andermal erhielt ich aus 0.6498 gr. unter dem Exsiccator getrockneten *Scopolins* durch Kochen mit (1 : 10) verdünnter Schwefelsäure 35.3% des krystallisirten Zersetzungsproduktes (Schmpt. 197.°5). Das Filtrat mit Ba CO_3 behandelt gab, bei 110° getrocknet, 0.419 gr. = 64.5% Rückstand, wovon 0.071 gr. beim Behandeln mit Aether-Alkohol in Lösung gingen und der Rest in 50 Cm^3 Wasser gelöst einen Reductionswerth von 0.313 gr. Glucose zeigte.

Das krystallinische Zersetzungsprodukt, welches beim Kochen des Scopolins mit verdünnten Mineralsäuren als völlig farblose Nadeln sich ausscheidet, besitzt nach dem Trocknen gewöhnlich eine grauliche Farbe und konnte als identisch mit dem schon beschriebenen Scopoletin erkannt werden. Es zeigte den Schmelzpunkt 197°—198° (uncorr.) und weiter dieselben Reactionen wie oben beschrieben. Auch gab eine Elementaranalyse Zahlen, die gleichfalls völlig mit den für Scopoletin gefundenen übereinstimmten.

0.3213 gr. bei 100°—105° getrocknet, lieferten

0.7233 gr. CO_2 und 0.1170 gr. H_2O oder 61.41% C und 4.05% H.,

indem für das *Scopoletin* früher gefunden war im Mittel 61.1% C und 4.18 H (Seite 19).

Die Spaltung des *Scopolins* durch Säuren liess sich vorläufig am besten durch die Gleichung

$$C_{24} H_{30} O_{15} \cdot 2 H_2O = 2 C_6 H_{12} O_6 + C_{12} H_{10} O_5$$

ausdrücken. Dieselbe verlangt 39.4% Scopoletin und 60.6% Glucose. Das *Scopolin*

hat keine dilatirende Wirkung auf die Pupille, das *Scopolein* dagegen wirkt stark mydriatisch. 0.100 gr. Scopolin, einem Hunde subcutan eingespritzt, verursachten mehreren Stunden Schlafsucht, ohne den Tod herbeizuführen, während ein Tropfen einer Lösung des Scopoleins (1: 5000) beim Kaninchen, stärker beim Menschen Dilatation der Pupille zeigte.

Die sirupöse Flüssigkeit, welche von dem auskrystallisirten *Scopolin* abfiltrirt war, wurde mit K_2CO_3-Lösung alkalisch gemacht und wieder mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform hinterliess beim Abdestilliren nur eine unbedeutende Quantität Alkaloid, in Form eines braun gefärbten amorphen Rückstandes. Die ausgeschüttelte Flüssigkeit lieferte nach dem Ansäuern, Eindampfen und langem Stehen noch eine ziemliche Menge des Scopolins. Die davon getrennte sirupöse braune Masse, welche anscheinend sehr grosse Mengen Glucose enthielt und noch starke Alkaloidreactionen zeigte, habe ich ebensowenig, wie den braunen, wahrscheinlich tropinhaltigen, alkaloidischen Rückstand, weiter untersucht.

Das Vorkommen eines den Alkeinen der Tropasäure nahestehenden Alkaloides, wie auch eines Glucosids Scopolin mit seinem Zersetzungsprodukte, dem Scopoletin, macht die Scopolia Japonica Thunb. zu einer höchst interessanten Pflanze und hoffe ich mir gelegentlich grössere Quantitäte der beschriebenen Bestandteile verschaffen zu können, um weitere Versuche über ihre Constitution anzustellen. Ob auch in den übrigen therapeutisch verwertheten Solaneen dieses Glucosid vorkommt, dürfte wohl angezweifelt werden auf Grund der Häufigkeit, womit diese Pflanzen Gegenstand von Forschungen waren. Andererseits scheint mir das Vorkommen einer fluorescirenden Substanz in der *Atropa Belladonna* die Möglichkeit des Vorhandenseins eines solchen oder ähnlichen Glucosides nicht unwahrscheinlich zu machen und beabsichtige ich die Radix Belladonnae in dieser Richtung nochmals zu pruefen.

III. MACLEYA CORDATA. R. Br.(*)

Diese als Giftpflanze bekannte Papaveracee(†) (Subtrib. Bocconieae) wächst hier fast überall auf Hügeln und Bergen an uncultivirten Stellen. Sie erreicht eine Höhe von bis c^a 2 M., ihre Blätter sind bis 30 Ctm lang, und beim Verletzen des Stengels, der Wurzel, Blattnerven und Früchte fliesst ein orangegefärbter Milchsaft aus. Blüthezeit Juli. Die meist üblichen Namen sind: Takenigusa タケニグサ, Tsiampangiku チヤムパギク und Tachiobaku タチオバク. Der chinesische Name ist Hakurakukuai 搏落迴(‡)

Auszüge der frischen, zerkleinerten Wurzel, Blätter und jungen Früchte (1:10), durch Maceration mit schwefelsäurehaltigem Wasser, und Mischen mit dem dreifachem Volum Weingeist angefertigt, wurden nach Filtration und Verdampfen des Filtrates, zuletzt unter Zusatz von etwas Wasser, mit $\frac{N}{20}$ Mayer's Lösung titrirt und die entstandenen Niederschläge durch Maceration mit Weingeist in ein lösliches und ein unlösliches (Sanguinarin-) Doppeljodid getrennt. Es zeigte sich dabei, dass der Alkaloidgehalt der Wurzel und Blätter (c^a 0.5-1. proc.) fast gleichgross ist, wie in Chelidonium majus(§). Auf Trockensubstanz berechnet, enthielten die Früchte am meisten, die Wurzel viel weniger und die Blätter am wenigsten Sanguinarin, während der Gehalt an Alkaloid des in Alkohol löslichen Doppeljodids für Wurzel und Blätter fast derselbe, für die Früchte etwas geringer war. Ziemlich grosse Mengen der Wurzel wurden zur Erhaltung der beiden Alkaloide in Arbeit genom-

---

(*) Diese Untersuchung, welche hier in Auszug aufgenommen sei, weil sie sich der des Chelidoniums anschliesst, wurde schon vor einigen Jahren von mir an dem Tokio Shiyakujio ausgeführt (Beitrag z. Kenntn. der Papaveraceen-Alkaloide. Yokohama 1881). Eine andere Untersuchung, ebendaselbst angefangen, die des Illicium religiosum Sieb., hoffe ich bald wieder aufnehmen zu können und in mehr eingehender Weise fortzusetzen.

(†) Herba sinica, perennis; radice repente, foliis alternis, petiolatis, subrotundis, basi cordatis, obsolete lobatis, grosse et obtuse dentatis, venosis, membranaceis, subtus glauco-albidis; paniculae terminales, elongatae, laxae ramis erectis, paucis, ramulisque unibracteatis. Calyx diphyllus, foliolis coloratis, ovatis caducis. Corolla nulla. Stamina 24-48, hypogyna; filamenta, filiformia, antherae biloculares, elongato-lineares, latere longitudinaliter dehiscentes. Ovarium sessile, ovatum compressum. Ovula juxta placentas intervalvulares oppositas utrinque 2-8, horizontalia, anatropa. Stigma subsessile, bilobum, lobis oblongis. Capsula subcompressa, unilocularis, bivalvis, tetra-hexasperma, valvis, a basi solutis, deciduis, replo annulari seminifero persistente. Semina horizontalia, ovata, testa crustacea, basi superne strophiolata. Embryo in basi albuminis carnosi minimus; cotyledonibus nunc tribus aequalibus, nunc duabus vel quatuor inaequalibus, germinatione petiolatis, ovato-subrotundis. Radicula umbilico proxima, centrifuga.—(Endlicher, *Systema Plantarum*, 4817.)

(‡) Andere Namen sind:

Sosoyaki ソソヤキ, Gurogi ゴウロギ, Kenkuagusa ケンクワグサ, Tsukeishi ツケイシ, Takato タカトウ, Urajiro ウラジロ, Okamedaoshi ヲーカメダフシ, Kajigusa カジグサ, Sasayakigusa ササヤキグサ.

Die Pflanze wird hier zum Färben von Bambus verwendet; daher der Name Take-ni-gusa (Bambus-koch-Kraut).

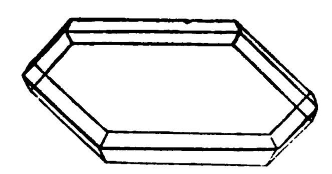
Der Name Kara-Kachiba, von *Franchet und Savatier* (Enumeratio Plantarum) erwähnt, ist irrtümlich der nächsten Seite im *Honzo-zufu* entnommen (Fol. 24 Vol. 21). Derselbe gehört der Ricinus communis an.

(§) Dragendorff, Chem. Werthbestimmung einiger starkwirkenden Drogen p. 100.

men. Auszüge mit verdünnter Schwefelsäure und Weingeist angefertigt, wurden nach dem Abdestilliren des Weingeistes mit Ammoniak übersättigt und der Niederschlag nach dem Trocknen mit Aether ausgezogen bis dieser nicht mehr gelb gefärbt wurde. Salzsäure fällte aus der ätherischen Lösung einen scharlachrothen Niederschlag, welcher das salzsaure Salz eines, nach dem Reinigen chemisch und physiologisch mit Sanguinarin übereinstimmenden, Alkaloides bildete. Der in Aether ungelöst gebliebene Anteil wurde mit Weingeist ausgezogen, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Essigsäure behandelt bis zur schwach sauren Reaction und dann mit soviel Wasser versetzt, bis keine Ausscheidung mehr stattfand. Aus dieser Lösung wurde ein Alkaloid erhalten, welches nach völliger Reinigung folgende Eigenschaften zeigte.

Macleyin. In Wasser und Alkalien fast unlöslich; kalter Weingeist löst fast nichts, heisser etwas mehr: diese Lösungen reagiren alkalisch. In Aether sehr wenig löslich, besser in frisch gefälltem Zustande; schüttelt man nämlich mit Ammoniak versetzte Macleyinsalzlösungen mit Aether aus, so geht das Alkaloid leicht darin über, scheidet sich aber nach kurzer Zeit grossenteils wieder aus, in Form von Kugeln oder mehr oder weniger gut ausgebildeten, an den Enden abgestumpften oder abgerundeten Prismen. Benzol löst das Alkaloid in der Kälte sehr wenig, in der Siedehitze besser.

Chloroform löst ziemlich gut, namentlich in der Wärme. Aus der concentrirten Lösung fällt Aether das Macleyin wieder aus, bei langsamer Ausscheidung in Formen wie Figur.



Das Alkaloid hat keinen Geschmack, seine Salze schmecken bitter, nachher scharf und kühlend. Für den Schmelzpunkt fand ich 201° (uncorr.).

Bei 100° verliert es kein Krystallwasser.; die annähernden Löslichkeitsbestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur ergaben für

90% Weingeist	1 : 900
officinellen Aether	1 : 1000
Chloroform	1 : 15

Elementaranalysen:

0.31075 gr. lieferten 0.15325 gr. H_2O und 0.7749 gr. CO_2
0.3030 „ „ 0.1488 „ „ „ 0.7515 „ „
0.3107 „ „ 0.1505 „ „ „ 0.7740 „ „
0.4528 „ „ 16.69 Cm^3 feuchten N_2 bei 22° C und 764^{mm} (corr.)
0.4691 „ „ 17.2 „ „ „ „ 23°.5 C und 765 „ (corr.)

oder in Procenten:

	I	II	II	Mittel	Berechnet auf					
C = 12	67.98	67.64	67.94	67.85	C_{20}	67.98	C_{40}	67.80	C_{21}	69.31
H = 1	5.48	5.46	5.38	5.44	H_{19}	5.38	H_{40}	5.65	H_{19}	5.20
N = 14	4.19	4.14	—	4.16	N	3.97	N_2	3.98	N	3.83
O = 16	—	—	—	—	O_5	22.67	O_{10}	22.57	O_5	21.66

0.802 gr. des bei 100° C. getrockneten Platindoppelsalzes lieferten 0.1396 gr. Platin = 17.4% (Pt = 194.5)

Die Formel $(C_{20} H_{19} NO_5 . HCl)_2 PtCl_4$ verlangt 17.43% Pt.

Das Macleyin zeigt folgende Reactionen:

Mit *reiner*, frisch destillirter Schwefelsäure färbt sich ein Krystall gelb, alsbald ziehen sich aber Streifen von dem Alkaloide ab, welche die Schwefelsäure *violett* färben, während das Krystall fast schwarz erscheint. Wendet man zu Pulver zerriebenes Alkaloid an, so färbt es sich zwar momentan gelb, die Schwefelsäure wird aber sofort prachtvoll *dunkelviolett;* nach einiger Zeit, schneller bei sanfter Erwärmung, z. B. auf dem Wasserbade, geht die Farbe in *grasgrün* über, schliesslich verändert sie sich in bräunlichgelb und die Flüssigkeit entfärbt sich zuletzt fast völlig. In Berührung mit *HNO_3—Dämpfen* entwickelt sich eine prachtvolle *ultramarinblaue* Farbe. Bewegt man einige Körnchen des Alkaloides durch *HNO_3 haltige Schwefelsäure*, so entsteht eine prachtvoll *blaue* oder bei etwas grösserem HNO_3 Gehalt *dunkelgrüne* Färbung, die bald in braun übergeht.

HNO_3 von 1.2 spec. Gew. löst es ohne Färbung; mit gelber Farbe wird es von HNO_3 von 1.34 spec. Gew gelöst.

Von *eisenoxydhaltiger* H_2SO_4 wird es wie von reiner Schwefelsäure gelöst; nur ist die Nuance mehr blauviolett. Bei Erwärmung verwandelt sich die Farbe ebenfalls in *grün*.

Die Lösung in Schwefelsäure wird auf Zusatz von *Kalidichromat* intensiver *blau* gefärbt.

Molybdänsäurehaltige H_2SO_4 giebt dunkelpurpurne, blaue und grüne Färbung.

Eisenchlorid färbt nicht, auch wird ein Gemisch von $Fe_2 Cl_6$ und $K_6 Fe_2 Cy_{12}$ nicht reducirt. Mit den ungefärbten Säuren liefert das Macleyin farblose Salze, welche sich alle, soweit sie untersucht wurden, in Krystallen darstellen liessen; die in Wasser leicht löslichen scheiden sich beim Verdampfen ihrer Lösungen in der Wärme oft amorph aus, die schwer löslichen werden entweder amorph oder in Form von Kugeln, Warzen, kleinen Prismen oder Nadeln gefällt. Beim Eintrocknen schrumpfen manche, wie dies auch mit dem durch Alkalien gefällten Alkaloid der Fall ist, zu einem bedeutend kleineren Volum zusammen. Die Salze gelatiniren nicht. Ihre Lösungen werden allmählich, schneller beim Erwärmen, gelblich gefärbt und geben mit allgemeinen Alkaloidreagentien, auch mit $HgCl_2$, $K_2 Cr_2 O_7$, KJ, CN.SK, Fällungen.

Hydrochlorat. Schiesst aus seiner wässerigen, neutral reagirenden Lösung in 4-6 seitigen Prismen an. Löslichkeit in Wasser etwa 1 : 140.

Hydrojodat. Jodkaliumlösung giebt in Macleyinsalzlösungen einen käsigen, weissen Niederschlag, der nach einiger Zeit zusammenschrumpft. Unter dem Mikroskope zeigt es sich im Form von Kugeln; es löst sich seh rwenig in kaltem besser in heissem Wasser und Alkohol. Aus letzterer Lösung konnte das Salz in kleinen Krystallen erhalten werden.

Sulphat (neutrales). Farblose Nadeln, in Wasser und Alkohol löslich, neutral reagirend. Wird die wässerige Lösung bei 100° verdunstet, so trocknet sie hornartig ein und löst sich dann sehr leicht in Wasser zu einer übersättigten Lösung, welche auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure weisse krystallinische Fällung giebt. Dasselbe wurde mit dem Hydrochlorat beobachtet.

Chromat. Kalidichromat erzeugt in Macleyinlösungen einen orangegelben Niederschlag, welcher in heissem Wasser gut löslich ist und in Prismen erhalten werden kann.

0.1914 gr. dieses bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0.031 gr. $Cr_2\ O_3$. Die Formel $(C_{20}\ H_{19}\ NO_5)^2\ H_2\ Cr_2\ O_7$ verlangt 0.0316. gr.

Das Salz löst sich mit *prachtvoll blauer* Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf.

Platindoppelchlorid. Platinchlorid fällt Macleyinlösungen weisslichgelb. Der Niederschlag löst sich beim Kochen ziemlich leicht auf. Beim Austrocknen an der Luft schrumpft das Salz stark zusammen und löst sich dann sehr wenig in Wasser.

0.8313 gr. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0.0255 gr. H_2O = 3.07%

0.802 gr. dieses getrockneten Salzes lieferten 0.1396 gr. Platin = 17.4%.

0.2926 gr. des lufttrocknen Salzes verloren bei 110° getrocknet 0.0095 gr. = 3.24%

Die Formel $(C_{20}\ H_{19}\ NO_5.\ HCl)^2\ PtCl_4 + 2\ H_2O$ verlangt 17.43% Pt (auf wasserfreies Salz berechnet) und 3.14% H_2O

Quecksilberdoppeljodid. Jodkaliumquecksilberjodid giebt in Macleyinsalzlösungen einen amorphen, käsigen, weissen Niederschlag, welcher beim Kochen zu einer geschmolzenem Schwefel ähnlichen Masse schmilzt und in Weingeist gut löslich ist.

Thiocyanat. Rhodankalium erzeugt in Macleyinsalzlösungen eine weisse Fällung, die beim Erwärmen leicht verschwindet und bei Abkühlung wieder in Blättchen oder sternförmig gruppirten Nadeln ausscheidet.

Acetat. Krystallisirt in bündel- oder sternförmig gruppirten Nadeln und ist in Wasser und Alkohol gut löslich.

Saures Oxalat. Wird Macleyin mit Wasser und überschüssiger Oxalsäure erwärmt, so scheidet nach Abkühlung das saure Salz in warzenförmig gruppirten feinen Nadeln aus. Es löst sich schwer in kaltem, gut in heissem Wasser.

Saures Tartrat. Sternförmig gruppirte Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich.

Pikrat. Pikrinsaures Kali erzeugt in den Alkaloidsalzlösungen einen gelben Niederschlag. Das Pikrat ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Mit conc. $H_2 SO_4$ färbt es sich prachtvoll blau.

Benzoat. Lange, weisse, seidenglänzende Nadeln, welche sehr schwer in kaltem, etwas besser in heissem Wasser und gut in warmem Weingeist löslich sind. Es schmilzt bei 166° (uncorr.) zu einer röthlichen Flüssigkeit.

Beim Vergleich des *Macleyins* mit den besser bekannten Papaveraceen-Alkaloiden stimmen seine Eigenschaften mit dem von *Hesse* entdeckten Opiumalkaloide *Protopin* auffallend überein, nl. in der *characteristischen Kugel- und Warzenform der Aetherausscheidungen, der Löslichkeit in verschiedenen Menstrua, der Formel, der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes u. s. w.*, Der Schmelzpunkt 201° (uncorr.), 205° (corr.) weicht nur wenig von dem von Hesse(*) für *Protopin* gefundenen 202° ab. Auch mit den Alkaloiden der übrigen Papaveraceen, welche farblose Salze bilden, Chelidonin, Glaucopikrin, Sanguinaria-porphyroxin u. s. w. stimmt das Macleyin in der violetten und grünen Farbe, welche sie mit H_2SO_4 erzeugen, überein. Das Chelidonin verhält sich weiter dem Macleyin, und auch Protopin, Kryptopin, Lanthopin in der schwierigen Löslichkeit in Alkohol und Aether, sowie des Hydrochlorats in Wasser, ähnlich, weicht aber wesentlich von diesen Basen durch seinen niedrigeren Schmelzpunkt (130° *Will*) und durch seine Zusammensetzung $C_{19} H_{17} N_3 O_3$ ab. Dieser hohe Stickstoffgehalt des Chelidonins scheint aber zweifelhaft, weil in allen anderen analysirten Papaveraceen-Alkaloiden auf 1 Mol. (1 Aeq) nur ein Stickstoffatom vorkommt, und ich hielt es daher nicht für überflüssig, eine weitere Prüfung vorzunehmen.

(*) Beitr. z. Kenntniss d. Opiumbasen. Arch. d. Pharm. Jahrg. 51 Bd. CC. p. 117., Ann. d. Chem. u. Pharm. VIII Supplementband. 3. Heft (Jan. 1872).

IV. CHELIDONIUM MAJUS.

In dem vorigen Aufsatze über Macleya cordata sprach ich die Vermuthung aus, dass die bis jetzt für das Chelidonin adoptirte Formel $C_{19}\ H_{17}\ N_3\ O_3$ mit Hinsicht auf den Stickstoffgehalt nicht richtig sei, mich dabei stützend auf die Analogie mit den übrigen besser untersuchten Papaveraceen- Alkaloiden. Letztere enthalten alle auf ein Aequivalent der Base nur ein Stickstoffatom, während das Chelidonin, welches dem Macleyin, Protopin u. s. w. nahe verwandt scheint, drei Stickstoffatome enthalten soll. *Will* fand nämlich als Resultate von Elementaranalysen(*)

$$C = 67.4 - 68.1\%$$
$$H = 5.6\%$$
$$N = 12.2\%$$

und für den Platingehalt des Platindoppelsalzes 17.4-17.6%. Aus diesen Zahlen berechnete er die Formel $C_{20}\ H_{20}\ N_3\ O_3$, wofür später, mehr in Uebereinstimmung mit dem Gesetze der paaren Atomzahlen, andere vorgeschlagen wurden, von welchen die Formel $C_{19}\ H_{17}\ N_3\ O_3$ jetzt allgemein in chemische Werke übergegangen ist.

Elementaranalysen, welche sowohl mit hier dagestelltem Chelidonin, wie mit aus Deutschland bezogenem angestellt wurden, bestätigten diese Vermuthung und zeigten, dass auch hier auf ein Aequivalent der Base nur ein Stickstoffatom kommt.

Aus hier gesammelter und grob gepulverter Wurzel des Chelidonium majus(†), wurde von Herrn Tamba das Chelidonin durch Auskochen mit H_2SO_4- haltigem Wasser und Fällung der Auszüge mit Ammoniak dargestellt. Der abgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde mit schwefelsäurehaltigem verdünntem Weingeist ausgekocht und das Filtrat nach dem Verdünnen mit Wasser durch Natronlauge gefällt. Der Niederschlag wurde getrocknet, mit Aether zur Entfernung von Sanguinarin ausgewaschen und das ungelöst gebliebene Alkaloid durch Lösen in H_2SO_4 haltigem Weingeist und Freistellung durch Natronlauge gereinigt; durch freiwillige Verdunstung der weingeistigen Lösung wurden zuletzt etwa 2.5— 3 gr. ziemlich grosse und gut gebildete Krystalle erhalten.

In concentrirter Schwefelsäure löste es sich anfangs farblos, bald bildeten sich schwach bräunliche Streifen, welche nachher dunkelviolett wurden; bei

(*) Gmelin Handb. der organ. Chemie. IV. Bd. p. 1584. — $C_{20}\ H_{19}\ N_3\ O_3$ (Gerhardt) $C_{21}\ H_{19}\ N_3\ O_3$ (Gmelin). $C_{19}\ H_{17}\ N_3\ O_3$ Limpricht (Lehrb. 1197).

(†) Chin: Hakutsusai 白屈菜, oder Kusa no Oo = König der Kräuter 草ノ王. Die Blätter sollen nach Yamatohonzo, äusserlich in feingeriebenem Zustande applicirt, bei Syphilis und Geschwulsten wirksam sein. Die Pflanze kommt hier wiewohl überall doch nur sparsam vor und konnte deshalb nur eine kleine Quantität der Wurzel auf Chelidonin verarbeitet werden.—



Anwendung von etwas weniger concentrirter H_2SO_4 schien die Färbung etwas schöner einzutreten. Conc. H_2SO_4 mit einer Spur HNO_3 färbt das Alkaloid grün. In starker HNO_3 löst es sich mit gelber Farbe.

Als Schmelzpunkt fand ich 135°-136° C (uncorr.). Bei Temperaturen nahe am Schmelzpunkt gelegen färbte das Chelidonin sich röthlich braun, beim stärkeren Erhitzen purpurroth unter Bildung eines krystallinischen Sublimats und Entwickelung von Dämpfen, welche Methylamin- und Benzoesäuregeruch verbreiteten.

Bei 100° während mehrerer Stunden getrocknet, verlor es nur Spuren Wasser. Nach *Will* verliert das mit einer Molekel Wasser krystallisirte Chelidonin schon bei 100° C. 4.65—5.13% H_2O.

Elementaranalysen.

I 0.3762 gr. lieferten 13.5 Cm^3 feuchten N_2 bei 27° und 746 ^{mm}.
II 0.4701 „ „ 17.6 „ „ „ „ 27°.5 und 725^{mm}.
III 0.3198 „ bei 100°-110° getrocknet gaben 0.3158 gr. und 0.7470 gr. CO_2, 0.1604 gr. H_2O und 0.0014 gr. Asche.
IV 0.3376 „ bei 100°-105° getrocknet gaben 0.3328 gr. und 0.7846 gr. CO_2, 0.1514 gr. H_2O und 0.0011 gr. Asche.

0.8896 gr. des Platindoppelsalzes, in lufttrocknem Zustande, ergaben bei mehrstündigem Trocknen bei 100°-105° 0.0281 gr. und weiter bei 110° im Ganzen 0.0310 gr. Gewichtsverlust und beim Glühen 0.1501 gr. Platin. Hieraus berechnet sich für das Platindoppelsalz 3.6% H_2O und 17.48% Pt. auf getrocknetes Salz. Dieser Platingehalt stimmt völlig mit dem von *Will* gefundenen 17.42-17.6% überein, weshalb ich auch später keine weiteren Bestimmungen ausgeführt habe. Weil die Analysen III und IV eine Differenz von etwa 0.6% H. ergaben, liess sich keine Formel mit Sicherheit aufstellen, wiewohl aus den Stickstoffbestimmungen schon hervorging, dass das Alkaloid nicht 12%, sondern nur etwa 4% Stickstoff enthielt.

Nach längerer Zeit gelang es mir, eine Quantität Chelidonin (A), c^a 10 Gr., aus Deutschland zu beziehen und haben wir damit noch weitere Analysen angestellt. Um zu erfahren, ob dieses, ein weisses Pulver bildendes, Alkaloid ein einheitlicher Körper sei, wurde es in mehrere Portionen getrennt und von jeder Analysen ausgeführt.

Es wurde dazu eine Portion mit Alkohol gekocht, wobei der grössere Teil zurückblieb (B). Mit der resultirenden alkoholischen Lösung wurde eine neue Portion des Alkaloides unter Zusatz von verdünnter Salzsäure und etwas Wasser gekocht. Hiedurch gingen grössere Quantitäten in Lösung und wurden daraus nach Verdünnung mit Wasser durch Natronlauge gefällt. Es bildete sich ein amorpher zusammenballender Niederschlag, der mit Aether ausgeschüttelt sich vollständig darin löste. Die abgetrennte ätherische Lösung wurde nach der Concentration durch Destilliren der freiwilligen Verdunstung überlassen und die sich abscheidenden grösseren Krystalle gesammelt (C).

Der beim Erwärmen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure ungelöst

zurückgebliebene Anteil wurde durch Behandlung mit Alkohol und Essigsäure zum Teil in Lösung gebracht und daraus nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kalilauge gefällt. Das gefällte Alkaloid wurde aus Chloroform umkrystallisirt und zur Entfernung von etwas gelbem Zersetzungs (Oxydations?) produkt durch Digestion mit Alkohol gereinigt (D).

Was endlich nach der Behandlung mit Alkohol und Essigsäure zurückgeblieben war und sich wie die übrigen Anteile qualitativ verhielt, wurde mit verdünnter Natronlauge macerirt, längere Zeit mit Wasser abgewaschen und zur Wasserbestimmung benutzt.

1.2150 gr. dieses lufttrocknen Alkaloides verloren nach einem Tage im Exsiccator 0.0002 gr., nach weiteren 2 Tagen fand keine weitere Gewichtsabnahme mehr statt, dann bei c^a^ 135° während mehrerer Stunden erhitzt und geschmolzen betrug die Gewichtsabnahme 0.0597 gr. und nach dem weiteren Erhitzen bis 140 à 145° im Ganzen 0.0614 gr., also 5.05% auf wasserhaltige, oder 5.23% auf getrocknete Substanz.

Elementar-Analysen. Einzelne wurden mit der entwässerten, andere mit der zum Teil entwässerten, die übrigen mit der lufttrocknen Substanz ausgeführt.

A. *ursprüngliches Chelidonin,*

V 0.2635 gr. verloren beim längeren Trocknen bei 100° 0.0009 gr., beim weiteren Trocknen bei 120°-130° noch 0.0118 gr. und lieferten: 0.6122 gr. CO_2 und 0.1240 gr. H_2O.

B. *nach teilweiser Lösung in Weingeist*

VI 0.3455 gr. bei 100° während 2 Stunden getrocknet verloren 0.0006 gr. und gaben 0.8062 gr. CO_2 und 0.1830 gr. H_2O.

VII 0.3924 gr. bei 130° während etwa 1 Stunde getrocknet verloren unter rothbräunlicher Färbung 0.0117 gr. und lieferten 0.9064 gr. CO_2 und 0.1931 gr. H_2O.

VIII 0.3500 gr. bei 130° während mehrerer Stunden erhitzt gaben unter Bräunung 0.0168 gr. = 4.8% Verlust. Von dieser getrockneten Substanz lieferten

· 0.2487 gr. nach dem Verbrennen

0.5980 gr. CO_2 und 0.1296 gr. H_2O.

IX 0.2619 gr. ungetrocknet gaben 10.4 Cm^3 feuchten N_2 bei 23° und 758^{mm}.

X 0.3713 gr. während 2 Stunden bei c^a^ 125° getrocknet verloren 4.3% an Gewicht und lieferten 14.3 Cm^3 feuchten N_2 bei 25° und 757^{mm}.

C. *aus Aether krystallisirt (siehe oben)*

XI 0.3130 gr. bei 100° während 3 Stunden getrocknet verloren an Gewicht 0.0016 gr. und ergaben 0.7285 gr. CO_2 und

0.1560 gr. H_2O.

XII 0.2491 gr. bei 120°-130° verloren 0.0098 gr. und gaben 8.55 Cm^3 feuchten N_2 bei 19° und 761.6mm.

D. *aus Chloroform krystallisirt* (*siehe oben*)

XIII 0.3275 gr. ergaben 12.4 Cm^3 feuchten N_2 bei 22° und 758.3mm.
1.4534 gr. gaben während 2 Stunden bei ca 100° erwärmt 0.0100 gr., bei 135° geschmolzen noch 0.0496 und bei 160° im Ganzen 0.0719 gr. = 4.96% Gewichtsverlust.
Von diesem getrocknetem Alkaloide lieferten

XIV 0.3901 gr. beim Verbrennen 0.1894 gr. H_2O(*)

Berechnen wir die Resultate der Analysen auf lufttrocknes Alkaloid, indem wir den Gewichtsverlust beim Trocknen als Wasser in Rechnung bringen, so finden wir in Procenten:

		Aus gr.	C.	H.	N.
1	Hier dargestelltes Chelidonin	0.3747	......	......	3.88
2	,, ,, ,,	0.3680	.....	......	3.91
3	,, ,, ,,	0.3184	63.98	5.73	
4	,, ,, ,,	0.3367	63.59	5.16	
5	A Chelidonin (Deutschland)	0.2685	63.4	5.76	
6	B ,, ,,	0.3455	63.64	5.91	
7	,, ,, ,,	0.3924	63.—	5.62	
8	,, ,, ,,	0.2612	62.44	6.04	
9	,, ,, ,,	0.2619	......	......	4.43
10	,, ,, ,,	0.3713	......	......	4.27
11	C ,, ,,	0.3130	63.5	5.60	
12	,, ,, ,,	0.2491	......	......	3.93
13	D ,, ,,	0.3275	......	......	4.24
14	,, ,, ,,	0.4094	......	5.66	

Im Mittel ergiebt sich dann:

	Gefunden	Berechnet auf					
C = 12	63.36	C_{19}	63.84	C_{38}	63.86	C_{20}	64.7
H = 1	5.68	H_{19}	5.32	H_{40}	5.62	H_{21}	5.66
N = 14	4.09	N	3.92	N_2	3.92	N	3.77
O = 16	26.87	O_6	26.92	O_{12}	26.60	O_6	25.87

Aus der Uebereinstimmung der Analysen zeigte sich, dass das analysirte Chelidonin ein einheitlicher Körper war und der Gewichtsverlust beim Trocknen als Wasser betrachtet werden kann. Als Schmelzpunkt fand ich immer 135°—136° (uncorr.). Das bis 160° entwässerte Alkaloid wurde nach einigen

(*) Das CO_2 konnte nicht bestimmt werden, weil die Natronkalkröhre durch die starke Ausdehnung ihres Inhalts zersprang.

Tagen auf seinen Schmelzpunkt untersucht, es fing an bei c^a^ 110° zu erweichen, war aber erst bei 132°—135° zu einer durchscheinenden Flüssigkeit zusammengeschmolzen. Das Wasser wird nur sehr schwierig vollständig ausgetrieben, sogar bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt. Bei den angeführten Elementaranalysen war der Gewichtsverlust bei 100°—105° ungefähr 0.2—0.7%, bei c^a^ 125° 3—4.4%. Bei völliger Entwässerung wurden gefunden 5.05 und 4.96%, während für die Formel $C_{19}H_{17}NO_5 . H_2O$ 5.04%, für $C_{20}H_{19}NO_5 . H_2O$. 4.85% Wasser verlangt werden.

Für das Platindoppelsalz:

			Pt = 194.5	Pt = 197
I	$(C_{19}H_{19}NO_6 . HCl)^2 PtCl_4$	wird verlangt	17.3 %	17.5 %
II	$(C_{19}H_{17}NO_5 . HCl)^2 PtCl_4$	„ „	17.9 %	18.1 %
III	$(C_{20}H_{19}NO_5 . HCl)^2 PtCl_4$	„ „	17.43%	17.62%

während von Will 17.4—17.6, von mir 17.48%, gefunden wurde. Die zweite Formel würde hiernach nicht in Betracht kommen. Leider besass ich nicht weitere Substanz noch auch Verbrennungsröhren genug, um Analysen des Platindoppelsalzes auszuführen.

V. NANDINA DOMESTICA THUNB.[1]

Diese Berberidee ist in China[2] wie in Japan einheimisch und wird als Zierpflanze häufig cultivirt.[3] Sie erreicht eine Höhe von bis etwa 2 Meter. Den Blättern werden, wiewohl nicht giftige, doch emetische Eigenschaften zugeschrieben, und alle Teile dieser Pflanze finden in der Medicin Verwendung. Blätter wie Wurzelrinde werden in Form eines wässerigen Extraktes gebraucht. Sie sollen die Muskulatur stärken, geistige Thätigkeit erhöhen, heitere Gemütsstimmung herbeiführen, Schlaflosigkeit verursachen und das Leben verlängern, weiter rheumatische Affectionen heilen, sogar Gicht, auch Diarrhöe und Spermatorrhöe, die Gesichtsfarbe verschönern und Haare, selbst graugewordene, verstärken und schwärzen.

Auf Durchschnitt zeigt die Wurzel gelbe Farbe, von welcher ich vermutete, dass sie mit einem Berberingehalt zusammenhänge. Doch auch die weissen Teile der Wurzelrinde wie die Blätter schmecken ziemlich bitter und schien wahrscheinlich noch ein zweites Alkaloid vorhanden, wie auch in anderen berberinhaltigen Pflanzen farblose Alkaloide z. B. Oxyacanthin, Hydrastin aufgefunden sind. Eine vorläufige Untersuchung bestätigte dies und gelang es leicht, ein fast farbloses in Aether und Benzol lösliches Alkaloid abzuscheiden. Zur Erhaltung von etwas grösseren Quantitäten wurden mehrere Kilo's der Wurzelrinde[4] von Herrn Shimoyama in Arbeit genommen. Aus einer Portion wurde ein wässeriges Extrakt dargestellt (die Auszüge färbten sich beim Eindampfen schwarzbraun) und dieses wiederholt mit Weingeist ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes wurde der Rückstand mit Wasser und Ammoniak versetzt, wobei sich ein harziger Niederschlag ausschied; dieser wurde mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die abgetrennten ätherischen Lösungen lieferten nach der Destillation einen braunen amorphen Rückstand, welcher mit essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen wurde. Nach Fällung mit Ammoniak wurde das immer noch gefärbte Alkaloid gereinigt durch Lösung in der erforderlichen Menge verdünnter Essigsäure, Zusatz von etwas Bleiacetat und Durchleiten von H_2S.;

---

(1). Jap. Nanten, 南天 der meist übliche Name.
Andere Namen sind:
Natsuten ナッテン, Nansoku 南續, Nasjoku 南燭
Nansoboku 南草木, Rantensiku 南天竹
Nansjokuso 南燭草, Nantensjoku 南天燭
Nantensjokusidsu 南天燭目, Sannio 三葉, Uhanio 烏飯葉
Koku Uhansjo 黒飯樹, Tensiku 天竹, Tensikusishi 天竺枝子
Uso 烏草, Taishun 大椿, Yotoso 楊桐草

(2). Auf dem Berge Kosan 蕭山, auch in der Provinz Toshiwa.

(3) Wegen der schönen Verteilung der Blätter, der rothen Farbe, welche sie nach der Blüthe annehmen, und des reichen, schönen, rothen Fruchtstands. Sie kommt auch mit weissen und hellvioletten Früchten vor. Sie wird benutzt als Zusatz zu Geschenken, aus Esswaren bestehend, und hat dann die Bedeutung, dass man sich nicht vor der Giftigkeit der Speisen zu fürchten hat, weil, falls dieselben auch giftig wären, die Nandina die giftigen Eigenschaften wegnehmen würde.

(4) Sie enthielt 37.65% H_2O, 1.17% Stickstoff und 8.37% Asche.

die farblose Lösung wurde dann partiell mit Ammoniak gefällt. Eine andere Portion der Wurzelrinde wurde in getrocknetem und grobgepulvertem Zustande mit Weingeist ausgezogen und nach dem Abdestilliren des Weingeistes dem Rückstande das Alkaloid durch Zusatz von Ammoniak und Ausschüttelung mit Aether entzogen. Der Aether hinterliess einen amorphen braunen Rückstand, worin sich nach längerer Zeit eine sehr geringe Krystallbildung zeigte. Diese Krystalle wurden so gut wie möglich aus dem übrigens braunen und amorphen Anteil entfernt, doch waren sie in zu kleiner Quantität anwesend, um weitere Reinigung und Untersuchung vorzunehmen. Das amorphe Alkaloid wurde wie früher mit Hülfe von Bleiacetat und H_2S gereinigt. Nur durch wiederholte Reinigung und mit ziemlichem Verlust konnten einige Gramm völlig weiss erhalten werden, die uns gestatteten es noch etwas näher zu untersuchen. In Uebereinstimmung mit dem japanischen Namen *Nanten* und dem daraus hergeleiteten Namen Nandina sei dem Alkaloide der Name Nandinin beigelegt.

Das *Nandinin* bildet ein amorphes, weisses Pulver, das namentlich in feuchtem Zustande, wie in Lösung Neigung zeigt, sich bräunlich zu färben, und dann nur durch wiederholte Reinigung und mit ziemlichem Verlust wieder weiss zu erhalten ist(†)

Es ist leicht in Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform, wie in verdünnten Säuren löslich. Auf keine Weise konnten krystallisirte Salze dargestellt werden, weder durch freiwillige Verdunstung der neutralen Lösungen in Säuren, auch unter dem Exsiccator, noch durch Vermischen der ätherischen Lösung des Nandinins mit ätherischen Lösungen der Säuren u. s. w. Unter dem Mikroskope liess sich niemals eine Krystallisation beobachten. Auch beim längeren Verweilen einer Portion des Alkaloides über einem Uhrglas mit Salzsäure in einem verschlossenem Raum zeigte sich keine Krystallisation.

Die Lösung in verdünnter Säure wird von allgemeinen Alkaloidreagentien gefällt.

Alkalien geben weissen Niederschlag, in grossem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich,

Hydrargyrichlorid weissen Niederschlag, in Salzsäure löslich,

Kaliumdichromat gelben Niederschlag,

Tannin weissen Niederschlag, in Ueberschuss, wie auch in verdünnter Essigsäure löslich. Salzsäure erzeugt in der Lösung in Tannin wieder einen Niederschlag, welcher von Neuem auf Zusatz von Tannin oder Essigsäure verschwindet, durch Salzsäure aber wieder hervortritt,

Mayers Reagens weissen Niederschlag, in Alkohol löslich,

Kaliumcadmiumjodid, *Kaliumwismuthjodid* fällen ebenfalls weiss.

Platinchlorid gelblich weissen Niederschlag,

Pikrinsäure gelben Niederschlag,

(†) Herr Shimoyama fand, dass Frösche bei subcutaner Injection von 1--3 mgr. des Nandinins getödtet werden.

Conc. Schwefelsäure löste mit violettlichrother Farbe. Auf Zusatz einer Spur Salpetersäure färbt sich die Lösung prachtvoll blau. Ebenso erzeugen andere Oxydationsmittel, wie Chlor- oder Bromwasser, Kalichromat, Ammonmolybdänat, auch Ferrichlorid in dieser schwefelsauren Lösung grünblaue bis blaue Färbung. Auch mit Selensäure oder Tellursäure wird diese Lösung parchtvoll grün, später indigblau Das Platindoppelsalz wird ebenfalls von H_2SO_4 prachtvoll blau gefärbt.

Chlor- oder Bromwasser färben grün,

Salpetersäure grasgrün, nachher braun.

Elementaranalysen.

I 0.2990 gr. des lufttrocknen Alkaloides, bei 100—105° getrocknet gaben 0.2943 gr. Trockensubstanz und nach dem Verbrennen 0.1566 gr. H_2O und 0.7473 gr. CO_2

II 0 3133 gr. lieferten nach dem Trocknen bei 105°, 0.3091 gr. und beim Verbrennen 0.1658 gr. H_2O und 0.7877 gr. CO_2

III 0.3072 gr. des bei 100° getrockneten Alkaloides lieferten 11.9 cm^3 feuchten N_2 bei 11° und 707.8^{mm}.

oder in Procenten:

	I	II	III	Mittel	Berechnet auf $C_{19} H_{19} NO_4$
C = 12	69.2	69.5	—	69.35	70.17
H = 1	5.96	5.94	—	5.95	5.84
N = 14	—	—	4.28	4.28	4.81
O = 16	—	—	—	20.42	19.68

1.004 gr. des lufttrocknen Platindoppelsalzes verloren nach einigen Tagen im Exsiccator 0.0128 gr. und nachher bis zu constantem Gewicht bei 105° getrocknet noch 0.0398 gr. und lieferten beim Glühen 0.1716 gr. = 18.23% Platin, auf getrocknetes Salz berechnet.

Das Salz $(C_{19} H_{19} NO_4 . HCl)^2 Pt Cl_4$ verlangt 18.35% Pt. (Pt = 194.5)

Nach obiger Formel würde das Nandinin mit Hydroberberin $C_{20} N_{21} NO_4$ homolog sein.

Das Berberin liess sich aus den mit Wasser oder Weingeist dargestellten Auszügen nicht in befriedigender Weise durch Stehenlassen mit Salzäure erhalten. Es wurde aber in genügender Menge abgeschieden, um seine Anwesenheit festzustellen, als die mit Ammoniak versetzte und mit Aether wiederholt ausgeschüttelte Flüssigkeit nach dem Alkalischmachen mit Chloroform ausgeschüttelt wurde. Aus dem Rückstande konnte durch Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure, Umkrystalisation der ausgeschiedenen Krystalle aus Alkohol und weitere Reinigung durch Fällung der wässerigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure eine kleine Menge reiner, gelber Krystalle erhalten werden, die ganz das Aussehen von Berberinsulphat zeigten und auch in ihren Reaktionen damit übereinstimmten.

VI. ORIXA JAPONICA THUNB.

Ueber diese einheimische, auf hohen Bergen vorkommende Rutacee findet sich in der japanischen Litteratur Folgendes. Das Wurzel- und Stammholz und die Blätter dieses etwa 10 Fuss hohen, im Frühling blühenden Baumes werden in Japan, wie in China als Heilmittel bei Typhus, Frost- und Wechselfieber, Malaria, Speichelfluss benutzt.(*) Sie sollen auch Geschwulste in der Halsgegend beseitigen und bei Insectenstichen und Schlangenbiss Verwendung finden. Der chinesische Name Siyousan 常 山 ist der übliche für die Wurzeldroge, Siyokuschizu 蜀 漆 der für die Pflanze.

Japanische Namen sind Kokusagi コ ク サ キ, Nogusa ノ グ サ Heminotiya ヘ ミ ノ チ ヤ, Haneboku ハ 子 ボ ク, Tomome ト モ メ, Tiyabisiyaku チ ヤ ビ シ ヤ ギ u. s. w. Die Wurzel soll verfälscht werden mit der des Clerodendron trichotomum (Kusagi ク サ ギ) oder der Hydrangea hirta Sieb. (Yama asisai ヤ マ ア ヂ サ イ). Was im Handel Kaisiyu-Siyousan (海州常山) heisst, ist die Wurzel von Clerodendron trichotomum.

Wurzel- und Stammholz wurden einer vorläufigen Untersuchung unterworfen, besonders zur Feststellung, ob die gelbe Farbe, welche beide besitzen, auch hier mit einem Gehalt an Berberin zusammenhänge. Herr Tamba extrahirte dazu eine ziemliche Menge des groben Pulvers durch Perkoliren mit Weingeist, destillirte den Weingeist vom Perkolate ab und behandelte den Rückstand mit Wasser. Es schied sich dabei ein gelbbraunes Harz ab, welches abfiltrirt wurde. Das eingeengte Filtrat lieferte nach längerem Stehen mit Salzsäure eine ziemliche Menge gelbe Krystalle. Diese wurden gesammelt und durch Umkrystallisation aus Alkohol oder Wasser oder durch Fällung der wässerigen Lösung mit verdünnter Salzsäure gereinigt.

Mit salzsaurem Berberin verglichen zeigten sich die gereinigten Krystalle qualitativ völlig damit identisch.

Das Harz, welches wiederholte Male durch Lösen in Alkohol und Fällung durch viel Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gereinigt wurde, bildete ein graulich gelbes Pulver. Es ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Alkalien, unlöslich in Aether.

(*) Verschiedene Recepte werden empfohlen. Das Holz wie die Blätter werden z. B. mit Glycyrrhizae radix zusammen gedämpft an der Sonne getrocknet und während einer Nacht in Sake macerirt, nach dem Coliren wieder an der Sonne getrocknet, dann geröstet und zerstossen. Auch wird Siyusan mit Essig zubereitet und besitzt das Praeparat dann eine brechenerregende Nebenwirkung. Auch wird eine Abkochung (15 : 250) mit Reiswasser bei Fieberanfall auf einmal genommen, um Erbrechen zu erregen. Ohkin erwähnt in seiner Gesundheitslehre, dass er 40 Jahre lang ausgezeichnete Wirkung dabei gesehen hat.

VII. SKIMMIA JAPONICA THUNB.

Diese Rutacee ist eine zu den einheimischen Giftpflanzen gehörende Staude, welche überall in Japan vorkommt. Der japanische Name ist ***Miyama Sikimi*** ミヤマシキミ (chin. In-wu 茵芋)(1). Der Flora Japonica v. Siebold ist Folgendes entnommen: Die Pflanze(2) kommt überall in den Wäldern an schattigen Orten auf Bergen vor (Fundort Nagasaki auf dem Berge Kawara, ca 600 Meter); Höhe 3-4 Fuss mit nach dem Boden geneigten Zweigen, in cultivirtem Zustande erreicht sie eine grössere Höhe. Die Blüthen erscheinen im März-April und verbreiten, namentlich Abends, einen angenehmen an Daphne odora erinnernden Geruch. Die Früchte sind roth oder bei einer cultivirten Varietät weiss und reifen im October. Die Blätter schmecken aromatisch und scharf. Die Pflanze wird allgemein in Gärten und bei Tempeln cultivirt und wegen ihrer schönen Infloreseenz, des angenehmen Geruchs ihrer Blüthen und schönen, rothen Früchte als Zierpflanze angewendet. Die Japaner und Chinesen zählen sie zu den Giftpflanzen (sikimi=böse Frucht).

Durch die freundlichen Bemühungen des Herrn Shimoyama gelang es mir, eine grosse Quantität der im Frühjahr (Jan.) in der Provinz Boshiu in schattigen Thälern des Berges Kiyosumi yama gesammelten Pflanzen zu erhalten.

Aus den frischen Blättern wurden durch Dampfdestillation etwa 50-70 gr. des ätherischen Oels dargestellt. Dieses war klar, fast farblos, sehr schwach gelblich gefärbt und von eigenartigem Geruche, etwas an das ätherische Oel von Citrus bigaradiae und Juniperusarten erinnerend. Es hatte ein spec. Gew.

---

(1) **Andere Namen sind:**
Sinsan, it. Portugalnoki (Thunberg. Flora Jap. p. 62), Haharagusa (Honzohiyuhumebiko wakunsjo), Yamarincho (Honzokoi)

(2) **Frutex tri-quadripedalis (nunquam, ut voluit Kaempferus, arbor vasta) ramis in planta spontanea plerumque deflexis, in culta erectis vel patentibus strictis alternis teretibus, cortice glabro glanduloso-verruculoso sordide e cinereo flavescente vel fuscescente valde aromatico vestitis, novellis virentibus. Folia alterna, quatuor ad sex e quavis gemma, per tres annos persistentia, cujusvis anni fasciculato- approximata et ab iis anni praecedentis remota, petiolata petiolis semiteretibus crassiusculis glabris basi articulatis semipollicaribus; lamina obovata-oblonga vel oblonga, utrinque attenuata, basi non articulata, acuta, integerrima, coriacea, penninervia, nervo medio subtus valde prominente, lateralibus in planta viva vix conspicuis, utrinque glabra et laete viridis vel rarius subtus verruculis prominulis adspersa et fuscescens, 4-6 pollices longa, 15-20 lineas lata. Stipulae nullae. Gemmae perulatae; Perulae imbricatae, lanceolatae, acutae, foliaceae, post vernationem longe a se invicem remotae, eo modo ut rami hornotini magis inter perulas distantes quam inter folia approximata et fasciculata extendantur indeque a basi ad duas tertias longitudinis aphylli et perularum delapsarum cicatricibus tantum sint notati. Flores ex apice ramorum, in paniculam bi-vel tripollicarem densam thyrsoideam et subpyramidatam dispositi, polygami, suaveolentes, vernales. Rachis paniculae stricte erecta, teres, glabra, albida, rami primarii alterni, patentes, singuli Bractea lanceolata vel lineari-lanceolata acuta coriacea tandem decidua suffulti; secundarii subdichotomi, bracteolati; Pedunculi uniflori, florem subaquaentes vel eo longiores, teretes, sursum clavato- incrassati. Calyx hypogynus, gamosepalus, brevis, urceolatus, quadri- quinquefidus, persistens; limbi laciniae ovato semiorbiculares, acutiusculae vel obtusae, integerrimae, erecto- patentes, glabrae, albae, aestivatione imbricatae. Corolla hypogyna, tetra- vel pentapetala, decidua; Petala cum calycis laciniis alternantia, sessilia ovato-**

von 0.8633 bei 20°, war löslich in Weingeist und Essigsäure mit schwacher Opalescenz, verpuffte mit Jod und wurde von Schwefelsäure röthlichbraun gefärbt. Mit Natrumbisulfitlösung öfters geschüttelt, schied sich erst nach einigen Wochen ein wenig einer butterähnlichen Masse ab. Mit Kali geschüttelt fand keine merkbare Volumabnahme statt; beide Schichten wurden bräunlich gefärbt, auf Zusatz von ammoniakaler Silberlösung fand aber nur schwache Reduction statt.

Im Soleil- Ventzke's Polarisations Apparat zeigte es p. 1 Dcm. eine Rechtsdrehung von +7°.45. Der wiederholten fractionirten Destillation unterworfen destillirte von den flüchtigeren Anteilen der grössere Teil zwischen 170°-173° (uncorr.), von dem Reste ging der grössere Teil zwischen 225° und 235° (uncorr.) über.

Die niedrigst siedenden Fractionen waren farblos, wurden von Schwefelsäure orangeroth, von trocknem Salzsäuregas violettlichrothbraun gefärbt, an der Luft verdickten sie sich allmählich.

0.2655 gr. des Destillates 170°-178° gaben bei Verbrennung 0.2769 gr. H_2O und 0.8436 gr. CO_2

oder in Procenten:

	Versuch	$C_{10} H_{16}$
C = 12	86.7	88.2
H = 1	11.6	11.8
O = 16	1.7	0.—

Die höher siedenden Fractionen waren schwach grün- bis gelblich gefärbt. Von dem Destillate 225°-235° lieferten

0.3872 gr. 0.3754 gr. H_2O und 1,1018 gr. CO_2

oblonga vel oblonga, acutiuscula, integerrima, crassiuscula, superne parum concava et sulco longitudinali exarata, alba, subtus convexiuscula, alba marginem versus roseo-suffusa, crassiuscula, inter se aequalia, calyce triplo longiora, aestivatione imbricata. Stamina tot quot petala et cum his alternantia, hypogyna, extra torum affixa, in floribus foemineis abortiva, ovario breviora; Filamenta inter se libera, subulata, erecta, glabra, alba, petalis parum longiora; Antherae dorso parum supra basin affixae, ovatae, obtusae, basi cordatae, quadriloculares et antice longitudinaliter quadrivalves: Torus in floribus masculis quadrilobus, lobis brevibus transverse ellipticis carnosis cum staminibus alternantibus, in hermaphroditis et foemineis annulus, brevissimus basin ovarii arcte cingens, virescens. Ovarium superum, liberum, toro cinctum, ovato- globosum, glabrum, plerumque quadriloculare: locula uniovulata, ovulo ex angulo centrali pendulo anatropo ovata. Rudimentum ovarii in flore masculo subconicum, breviter apiculatum. Stylus simplex, erectus, quadrisulcatus, crassus, ovario et staminibus brevior, glaber. Stigma capitato- incrassatam, quadri- vel quinquelobum, lobis abbreviatis convexis superne papillosis et sulco tenui exaratis, glabrum, virens. Drupa supera, globosa vel obsolete quadri- vel quinqueloba, magnitudine pisi, glabra, coccineo- rubra; sarcocarpium carnosum glandulis immersis obsitum, tandem siccum, septis tenuibus membranaceis: endocarpium in coccos quatuor vel quinque apice affixos ceterum a sarcocarpio solutos cartilagineos siccos indehiscentes trigonos utrinque attenuatos dorso convexos lateribus planos glabros monospermos mutatum. Semen unicum in quovis cocco, ex angulo centrali pendulum, ellipticum dorso convexum, lateribus planis angulis acutis, glabrum, Testa membranacea, in angulo centrali raphe notata lineari ab hilo elliptico in chalazam usque, verticem seminis occupantem, producta. Tunica interior tenuissima, a testa vix separanda, fusca. Albumen carnosum, aequabile. Embryo orthotropus, radicula brevissima hilum spectante, cotyledonibus magnis carnosis late ellipticis utrinque rotundatis plane sibi impositis et hinc simul parum concavis, plumula inconspicua. (*v. Sieb.* Flor. Jap.)

oder in Procenten.

	Versuch	$C_{10}H_{16}O$
C = 12	77.6	78.9
H = 1	10.7	10.55
O = 16	11.7	10.55

Die in dem Destillationsgefässe zurückbleibenden (oberhalb 250° siedenden) Anteile wurden beim Erkalten fest, waren in Weingeist, Wasser, Petroleumäther und Essigsäure nicht oder kaum, leicht dagegen in Chloroform löslich. Die Resultate dieser Analysen, wiewohl nur je einmal ausgeführt, zeigen an, dass ausser einem Terpen (*Skimmen*) vielleicht eine Kamferart vorliegt. Das in Ol. rutae vorkommende *Methylnonylketon* verlangt 77.65% C, 12.94% H und 9.41% O. Ein Terpenhydrat $C_{10}H_{18}O$ würde 77.9% C, 11.7% H und 10.4% O verlangen. Der Kohlenwasserstoff kann weder *Nonylhydrür* C_9H_{20} noch *Nonylen* C_9H_{18} sein. Ersteres enthält berechnet 15.6% H, letzteres 14.3% H. Eine Dampfdichtebestimmung konnte ist bis jetzt nicht ausführen.

Aus einer gesonderten Portion des Holzes mit Rinde wurde ein weingeistiges Extrakt dargestellt, und es gelang mir leicht, durch vorläufige Versuche einen krystallinischen Körper daraus abzuscheiden, welchen ich in grösserer Menge dargestellt und auch noch etwas weiter untersucht habe.

Schon durch Erwärmen des Extraktes mit einer geringen Menge Wasser lässt es sich in eine dunkelschwarzgrüne harzige und eine obere sirupöse braune Masse trennen. Letztere liefert nach längerem Stehen in geeigneter Concentration einen erheblichen krystallinischen Bodensatz, welcher durch Umkrystallisation aus verdünntem Weingeist und Wasser mit Hülfe von Tierkohle völlig weisse Krystallnadeln liefert.

Skimmin. Weisse Krystallnadeln, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und Weingeist löslich, sehr wenigin Aether und Chloroform, leicht in Alkalien mit schön blauer Fluorescenz löslich. Die wässerige und alkoholische Lösung fluoresciren nicht und schmecken bitter. Schmelzpunkt 210° (uncorr.). Es scheint nicht giftig zu sein: 0.100 gr., in c^a 5-6 Cm³ warmem Wasser mit 2 Tropfen Natronlauge einem Hunde subcutan injicirt, verursachten keine besonderen Symptome ausser etwas Lustlosigkeit.

Mit Bleisubacetat (Bleiacetat + NH_3) entsteht weisse Fällung.

Die wässerige Lösung reagirt neutral, reducirt in der Siedehitze alkalische Kupferlösung nicht und wird von den gewöhnlichen Metallsalzen, auch Bleiacetat, Ferrosulfat, Eisenchlorid und Goldchlorid, weder gefällt noch verändert. Sowohl von dem im Exsiccator getrockneten als dem bei höherer Temperatur entwässerten *Skimmin* führte ich Elementaranalysen aus. Im Exsiccator verlor das lufttrockne Skimmin 0.5% und weiter bei 130°-135° 3.96-4.2 proc. Wasser.

I 0.2906 gr. des entwässerten Skimmins lieferten

0.1319 gr. H_2O und 0.5857 gr. CO_2

II 0.3150 gr. des entwässerten Skimmins lieferten
0.1328 gr. H_2O und 0.6287 gr. CO_2

III 0.3534 gr. des während mehrerer Tage im Exsiccator getrockneten Skimmins gaben 0.1597 gr. H_2O und 0.6860 gr. CO_2

IV 0.3274 gr. des im Exsiccator getrockneten Skimmins gaben 0.1432 gr. H_2O und 0.6382 gr. CO_2

oder in Procenten, auf wasserfreie Substanz berechnet.(*)

	I	II	III	IV	Mittel	Berechnet auf $C_{15}H_{16}O_8$
C = 12	55.0	54.4	55.3	55.5	55.—	55.5
H = 1	5.0	4.7	4.8	4.6	4.8	4.9
O = 16	40	40.9	39.9	39.9	40.2	39.5

Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren scheidet sich ein in Wasser unlöslicher krystallinischer Körper (*Skimmetin*) ab, während das Filtrat starke Reduction gegenüber alkalischer Kupferlösung zeigt.

5.938 gr. mit 35 Cm^3 verdünnter Schwefelsäure (1:25) gekocht, bis Lösung stattfand, und in geschlossenem Kolben dann mehrere (6) Stunden auf dem Wasserbade erhitzt gaben nach dem völligen Erkalten abfiltrirt und ausgewaschen 2.783 gr. = 46.8% Skimmetin.

10 Cm^3 des Filtrates (100 Cm^3) bis 50 Cm^3 verdünnt wurden mit *Fehling's* Lösung titrirt. Im Mittel wurden für 10 Cm^3 Kupferlösung 8.2 Cm^3 verbraucht, woraus sich 51.35% Glucose auf lufttrocknes Skimmin berechnet.

80 Cm^3 des Filtrates wurden mit Baryumcarbonat behandelt und lieferten nach dem Trocknen bei 110° 2.527 gr. = 53.2% einer braungelben sirupösen Substanz, welche in Wasser (c^a 20 Cm^3) bis auf 0.039 gr. = 0.8% löslich war. Bringen wir diese 0.8% als *Skimmetin* in Rechnung, so ergiebt sich aus 100 Teilen *Skimmin* 47.6 Teile *Skimmetin* und 52.4 (titrirt 51.35%) Glucose. Das lufttrockne Glucosid scheint daher bei seiner Spaltung kein weiteres Wasser aufzunehmen.

Das glucoseähnliche Spaltungsprodukt wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Tierkohle entfärbt; die filtrirte Lösung enthielt, durch Wägung bestimmt 7.16%, durch Titration 7.2% Glucose. 1 dm dieser Lösung im *Soleil-Ventzke's* Polarisator zeigte eine Drehung von + 5.2(†), woraus sich ein spec. Drehungsvermögen berechnet von

$$[a] = \frac{5.2.100}{d.\ 7.16} \times 0.346 = \frac{25.1}{d} = \frac{25.1}{1.026} = +\ 24.5(\ddagger).$$

also etwa die Hälfte von dem der Dextrose (58.7 bei 20°, *Tollens*) (möglich durch Glucosangehalt).

Skimmetin. Farblose Krystallnadeln, welche in kaltem Wasser fast völlig unlöslich, in kochendem etwas besser löslich sind; auch löslich in Weingeist,

(*) III und IV sind mit einer gesondert dargestellten und gereinigten Probe angestellt.

(†) bei Petroleumlicht.

(‡) d = 1.026 (spec. Gew. einer 7.2% Zuckerlösung).

Aether, Chloroform und Eisessig. In verdünnten Alkalien löst es sich leicht, ohne die alkalische Reaction abzustumpfen. Die wässerige, weingeistige und alkalische Lösung fluorescirt schön blau. Auch conc. Schwefelsäure löst es mit intensiver blauer Fluorescenz. Es reducirt auch beim Kochen alkalische Kupferlösung *nicht*. Die wässerige Lösung wird von Bleiacetat gefällt, der Niederschlag ist in Weingeist löslich. Auch wird die warm gesättigte wässerige Lösung von Ferrichlorid blau gefärbt, von $AuCl_3$ rosa, später violett und blau. Für die Löslichkeit in Wasser fand ich bei 11° 0.022%, bei 23° 0.03% und für den Schmelzpunkt 223° (uncorr.) Bei stärkerer Erhitzung entsteht ein krystallinisches Sublimat, und es verflüchtigt, ohne eine Spur Asche zu hinterlassen. Cumaringeruch konnte ich bei der Verflüchtigung nicht bemerken.

Elementaranalysen von der bei 110° getrockneten Substanz, wobei sie kein Krystallwasser verlor.

0.3120 gr. lieferten 0.1068 gr. H_2O und 0.7632 gr. CO_2
0.3143 „ „ 0.1011 „ H_2O „ 0.7738 „ „

Von einer anderen Probe, aus einer gesondert dargestellen Portion Skimmin erhalten und zuletzt aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure gefällt, lieferten

0.2943 gr. 0.1000 gr. H_2O und 0.7155 gr. CO_2.

oder in Procenten:

	I	II	III	Mittel	Berechnet auf $C_9H_6O_3$
C = 12	66.7	67.1	66.3	66.7	66.67
H = 1	3.8	3.57	3.78	3.71	3.7
O = 16	29.5	29.33	29.92	29.59	29.63

Die Spaltung des Skimmins kann durch die Gleichung,

$$\underbrace{C_{15}H_{16}O_8 \,.\, H_2O}_{\text{Skimmin}} = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Glucoseart}} + \underbrace{C_9H_6O_3}_{\text{Skimmetin}}$$

ausgedrückt werden.

Das wasserhaltige Glucosid würde nach dieser Gleichung 47.3% *Skimmetin* und 52.7% Glucose liefern, während ich fand 47.6% Skimmetin und 52.42% Glucose.

Die Formel $C_{15}H_{16}O_8 \,.\, H_2O$ verlangt 5.26% Wasser, während ich fand für das unter dem Exsiccator getrocknete Skimmin 3.92-4.2%. Im Exsiccator verlor es bei einer Bestimmung 0.5%, also im Ganzen 4.42-4.7%. Warscheinlich war das analysirte lufttrockne Skimmin schon etwas verwittert.

Das *Skimmin* und *Skimmetin* zeigen mit dem *Scopolin* und *Scopoletin* grosse Uebereinstimmung. Sie unterscheiden sich von einander z. B. durch Folgendes.

		Schmpt.	Mit Ammoniak
Skimmin	schwieriger löslich in kaltem Wasser	210°	gelbe Lösung und grünblauer Reflex
Scopolin	leichter „ „ „ „	217°	farblose „ „ blauer „
Skimmetin	reducirt nicht alkalische Kupferlösung	223°	67.% C und 3.7% H
Scopoletin	„ stark „ „	198°	61.% C und 4.2% H

Bei dem Vergleich mit anderen Glucosiden zeigen sie sich nahe mit *Aesculin* und *Daphnin* verwandt, und, was das *Skimmetin* anbetrifft, scheint es mit *Umbelliferon* identisch. Es ist dies um so interessanter als aus Daphnearten— deren Blüthe denselben Geruch wie Skimmia Japonica zeigen—das *Umbelliferon* durch trockne Destillation des *Daphnins* oder des Extraktes entsteht. Das *Daphnin* $C_{15} H_{16} O_9$ und das damit isomere *Aesculin* liefern bei ihrer Spaltung durch Säuren *Oxyumbelliferon*, $C_9 H_6 O_4$ (*Daphnetin* und *Aesculetin*).

In der nächsten Tabelle habe ich zum Vergleich mit *Scopolin* und *Skimmin* einige Eigenschaften dieser Körper übersichtlich zusammengestellt, so weit die mir zugänliche Litteratur reichte.

Das *Skimmetin*, wofür genau die procentische Zusammensetzung gefunden wurde, welche der Formel des Umbelliferons

$$C_6H_3 \begin{cases} CH : CH . CO \\ O \text{———}\rfloor \\ OH \end{cases}$$

entspricht und dessen Schmelzpunkt (223° uncorr.) auch mit dem des von *Tiemann* und *Reimer* für Umbelliferon festgestellten Schmelzpunkt (223°—224°) übereinstimmt, dürfte wohl auch wegen der völlig analogen Fluorescenzerscheinungen als identisch mit Umbelliferon angesehen werden und in dem *Skimmin* deshalb das Glucosid dieses inneren Anhydrides der Umbellasäure vorliegen.

Auch das *Scopoletin* scheint mir nach seinen Eigenschaften sehr nahe mit den Zimmtsäurederivaten Aesculin, Kaffeesäure, Ferulasäuren, Umbelliferon etc. zusammenzuhangen. Eine Identität mit Aesculetin (Schpt. über 270°) und Daphnetin (Schpt 253.—256°) kann nicht vorliegen wegen der Differenzen der Schmelzpunkte. Auch enthält das Scopoletin mehr H. Vielleicht dass bei näherer Untersuchung sich die Formel $C_{10} H_8 O_4$ (=Methyläsculetin) für das Scopoletin bewährt und dann die Spaltung des Glucosides nach folgender Gleichung stattfindet.

$$2\ C_{24} H_{30} O_{15} = 3\ C_6 H_{12} O_6 + 3\ C_{10} H_8 O_4 \text{ oder}$$
$$C_{16} H_{20} O_{10} = C_6 H_{12} O_6 + C_{10} H_8 O_4$$

Es würde dabei 48.3% Glucose entstehen müssen, womit die letzt angeführte Bestimmung durch Titration (Seite 24.—0.313 gr. Glucose aus 0.6498 gr. Scopolin = 48.1%) in Einklang steht.

Das von *Tiemann* und *W. Will* dargestellte *Monomethyläsculetin* $C_9 H_5 O_3 . OCH_3$ hat den Schmelzpunkt 184°. und wird von $Fe_2 Cl_6$ nicht gefärbt, das Dioxy *β. Methylcumarin*

$$C_6 H_2 \begin{cases} (OH)_2 \\ O \text{————}\rceil \\ C\ (CH_3) : CH . CO \end{cases}$$

von *H. V. Pechmann* und *C. Duisberg* schmilzt bei 235°, die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt nicht.

Würde sich das *Scopoletin* als Cumarinderivat herausstellen, so wären in der Scopolia Japonica Körper mit den beiden Kohlenstoffkernen

$$C_6 . C <^{C}_{C} \quad \text{und} \quad C_6 . C : C . C$$



vertreten, ersterer als Tropasäure in dem Alkaloide (*Scopolein*), letzterer in dem (*Scopoletin*), und *Scopolin*.

Was die anderen Bestandteile der *Skimmia Japonica* anbetrifft, so kann ich darüber vorläufig nur noch Folgendes mitteilen: Das *Skimmetin* wurde auch als solches aus der Pflanze mit dem Schmelzpunkte 222°-223° (uncorr.) abgeschieden, war aber schwierig von mehreren amorphen, zum Teil harzigen Körper zu trennen. Weiter erhielt ich einen weissen krystallisirten Körper, welcher bei c[a] 244° (uncorr.) schmolz, in Wasser nicht, sehr wenig in Weingeit, besser in Petroleumäther, Aether, leichter in Chloroform und auch in Essigsäure löslich. In Alkalien löst es sich nicht und zeigt keine Fluorescenzerscheinungen. Die Lösung in Essigsäure gibt mit H_2SO_4 Braunfärbung. Das Gift wurde bis jetzt als eine bräunliche, amorphe Substanz erhalten. Sie ist wenig in kaltem, ziemlich in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Chloroform löslich. Einige Milligramm. in 1 Cm^3 Wasser gelöst töten Frösche unter fast völliger Lähmung.

ANHANG.

Andromeda Japonica Th.

Nachdem ich die Untersuchung der *Andromeda Japonica* beendet hatte(*) erschienen aus dem Laboratorium von Prof. *Dragendorff* ausführliche Mitteilungen von *R. Thal* under den Titel: *Erneute Untersuchungen über die Zusammensetzung und Spaltungsprodukte des Ericolins* und *seine Verbreitung in der Familie der Ericaceen nebst einem Anhang über die Leditannsäure, die Callutannsäure und das Pinipikrin.* (Pharm. Zeitschr. f. Russland Jg. XXII, 1883, No 14-18).

Wiewohl keine Andromeda's in den Kreis seiner Untersuchungen aufgenommen wurden, scheinen mir dieselben sich so nahe an den von mir mit der *A. Japonica* angestellten anzuschliessen, dass ich es erwünscht erachte, hier ein kurzes Referat über diese Untersuchungen von *Thal* einzuschalten.

T. stellte das zu seine Versuchen dienende Ericolin, aus 300 ℔. zerhacktem *Ledumkrautes* dar durch Fällung des wässerigen Infuses mit Bleiacetat und Bleiessig. Das Filtrat wurde eingedampft, nochmals filtrirt und mit H_2S entbleit. Nach dem Filtriren wurde bis zur Extraktconsistenz eingeengt. Das Extrakt wurde wiederholt mit einem Gemische von wasserfreiem Aether und Alkohol (1 : 2) ausgekocht, der Aetheralkohol abdestillirt und der Rückstand wiederholt diesem Ausziehungsverfahren unterworfen, bis er sich in dem genannten Lösungsmittel völlig löste.

Das so erhaltene Präparat wurde einige Stunden lang bei 95°-100° C getrocknet und dann über H_2SO_4 im Vacuum gehalten. Es besass nun *Extraktconsistenz* und enthielt 0.36% Asche. Als solches der Elementaranalyse unterworfen, während der Feuchtigkeitsgehalt in besonderen Proben bei 95°-100° C bestimmt wurde, ergab es im Mittel aus 3 ziemlich übereinstimmenden Anlysen und auf trockne, aschefreie Substanz berenchet 71.82% C, 6.38% H und 21.8% O. Mit einem zweiten Präparate erhielt er aber sehr abweichende Zahlen 59.59% C, 7.02% H und 33.39% O als Mittel von 3 besser übereinstimmenden Analysen. T. wurde hiedurch veranlasst sein Präparat nochmals durch wiederholte Lösung in Aether- Alkohol zu reinigen, bis die Lösung nach 48 stündigem Stehen nichts mehr ausschied. Das so gereinigte Ericolin wurde dann während 12 Stunden bei 95° C getrocknet und eine Woche über Schwefelsäure gehalten. Es enthielt noch 0.32% Asche. Es wurdein feuchtem Zustande analysirt und der Trockenverlust, im Mittel 36.20% betragend und bei 95°-100° in gesonderten Portionen bestimmt, als Wasser in Rechnung gebracht. Er erhielt als Mittel aus 4 Bestimmungen:

82.46% C 5.89% H und 11.65% O.

Thal beschreibt sein Ericolin als geruchlos, braungelb, klebend hygroscopisch, stark bitter schmeckend, in Aether und Alkohol leicht, in reinem

(*) N. Tydschr. v. Pharm. in Nederland Jg. 1882 No. 11, Jg. 1883 No. 3 u. No. 8 wie auch New-Remedies Vol. XI, No. 10, Vol. XII, No. 8 u. 8.

Aether sehr schwer löslich. Beim Erhitzen schon unter 100° erleidet es eine teilweise Zersetzung unter Entwickelung von Ericinol. Es ist wenig in Benzol, noch weniger in Chloroform, leicht in Aether-Alkohol löslich und giebt bei der Spaltung durch Säuren Zucker und Ericinol. Letzteres wird sofort nach der Abscheidung teilweise oxydirt, teilweise in eine *Hydroericinol* genannte Substanz verwandelt.

Auf Grund von mehreren weiteren Elementaranalysen kommt T. zu dem Schlusse, dass dieses *Ericolin* bei der successiven Behandlung mit Benzin, Chloroform, Aether-Alkohol und Wasser schon eine teilweise Zersetzung erleidet unter Freiwerden von Ericinol, wie dies aus folgenden Data ersichtlich

		Asche	Verlust beim Trocknen	C%	H%	O%
I	*Reines Ericolin* (Thal)	0.32	36.20	82.46	5.89	11.65
II	Benzinrückstand ,,	0.—	24.40	78.23	8.13	13.64
III	Chloroform ,, ,,	0.09	11.70	59.08	8.35	32.57
IV	Aether-Alkohol ,, ,,	0.65	7.23	54.23	7.12	38.65
V	Ericolin (Schwarz. u. Rochleder)	10.65	—	51.71	7.19	41.10
VI	Pinipikrin (Thal)(*) aus Hª Sabinæ	0.47	13.43	57.46	8.33	34.21
VII	Pinipikrin (Kawalier) α aus Pinus silvestris	—	—	55.61	7.60	36.8
	β aus Thuya orientalis	—	—	55.45	7.62	36.93

Vergleichen wir diese Zahlen mit denen, welche ich fand für

	Asche	Verlust beim Trocknen	C%	H%	O%
Asebotoxin	0.—	—	60.48	7.4	32.12

so zeigen sie am meisten Aehnlichkeit, mit den Analysen III bis VII sind aber sehr abweichend von den Analysen I u. II welche mit Substanz angestellt wurden, welche beim Trocknen einen sehr grossen Gewichtsverlust (24.4-36.2%) zeigten.

Es war einleuchtend, dass der um so höher gefundene Kohlenstoffgehalt, je bedeutender der Verlust beim Trocknen, zum Teil daraus erklärt werden musste, dass die Substanz ohne weiteres Trocknen analysirt und dass der in einer gesonderten Probe bei 95°-100° bestimmte Gewichtsverlust als Wasser in Rechnung getragen wurde, während dabei nicht nur Wasser, sondern auch Ericinol verflüchtigt. *Thal* reducirt dem entsprechend auch die Resulte seiner Analysen (I) auf:

80% C, 7.69% H und 12.31% O

Zahlen, welche er berechnete aus der Formel $C_{26} H_{30} O_3$, welche bei Spaltung besser als die anfangs aufgestellte und aus den Analysen (I) berechnete Formel $C_{28} H_{24} O_3$ zu verwerten war. Leider standen mir nur die Nos. 14. 15. 17 u.

(*) Dieses Pinipikrin besass dieselben Eigenschaften und lieferte dieselben Spaltungsprodukte wie Ericolin.

18 der Pharm. Zeitschr. f. Russland Jg. 1883 zu Gebote und gelang es mir nicht das fehlende Heft anderweitig einzusehen, so dass ich auch die darin zu erwartenden Spaltungsversuche des Ericolins unerwähnt lassen muss.

Es fragt sich nun, ob auch für den giftigen Bestandteil der Andromeda Japonica Th. eine derartig leichte Zersetzbarkeit durch blosse Behandlung mit Lösungsmitteln wie Benzin, Chloroform etc. zutreffend ist, wie von Thal für das, wie mir scheint verwandte, Ericolin aus seinen Analysen abgeleitet wird. Es wäre möglich, dass das von mir, nach vielen solchen Behandlungen mit mehreren Menstrua, erhaltene *Asebotoxin* als Produkt einer teilweisen Spaltung des wirklichen Bestandteils aufzufassen sei und wären dann weitere Versuche und Analysen, wie sie von Thal mit dem Ericolin angestellt wurden, auch für das Andromedagift erwünscht. Leider scheint T. keine physiologischen Versuche über die toxische Wirkung angestellt zu haben, und darauf bezügliche frühere, Angaben konnte ich in der mir zur Verfügung stehenden Litteratur nicht finden, so dass ich auch in dieser Hinsicht keine Vergleiche zwischen dem Ericolin und Asebotoxin anstellen kann.

Nachdem ich wieder in Besitz einiger Verbrennungsröhren, gekommen war habe ich während des Drucks dieser Bogen noch einige Versuche und Analysen ausgeführt mit Präparaten, welche ich durch weitere Reinigung aus Resten, von früheren Reinigungsversuchen herstammend, erhielt.

A. Geruchloses, aschefreies Präparat, ein weisses Pulver bildend, in geschmolzenem Zustande schwach bräunlichgelb gefärbt. Mit conc. Salzsäure entsteht allmählich schöne Blaufärbung unter Verbreitung des früher erwähnten Geruches etc. Die wässerige Lösung, auch die in der Kochhitze gesättigte, reagirt völlig *neutral* und wird von $Fe_2 Cl_6$ *nicht* gefärbt; mit verdünnter Schwefelsäure gekocht trübt sie sich weisslich, bald nimmt die Flüssigkeit rothe Farbe an, mit carminrothem Reflex, es scheidet sich eine anfangs wenig gefärbte ölige Flüssigkeit ab, die bei andauerndem Kochen grünlich, nachher braun wird und sich dann harzig abscheidet. Das Filtrat zeigte auch hier beim Kochen mit alkalischer Kupferlösung eine wenigstens gleichstarke Reduction wie die nicht vorher mit Säuren gekochte Lösung. In der Kälte zeigt es mit alkalischer Kupferlösung keine oder höchst geringe Reduction. 8 mgr., einem Kaninchen von 2.95 K°. Körpergewicht (= 2.7 mgr. p K°) in wässeriger Lösung subcutan injicirt, töteten innerhalb 2 Stunden unter den früher beschriebenen Symptomen. Das Präparat zeigte sich deshalb dem früher erhaltenen völlig gleich.

0.3668 gr. lieferten nach einstündigem Trocknen bei 105°-110° 0.3523 gr. Rückstand und 0.7974 gr. CO_2 und 0.2433 gr. H_2O.

oder 61.73% C
7.67% H
30.6 % O.

Ein ähnliches Präparat, in wässeriger Lösung neutral reagirend und mit Fe_2 Cl_6 schwache, zweifelhafte Färbung gebend, lieferte nach einstündigem Trocknen bei 110°

60.96% C, 7.56% H und 31.48% O.(*)

B. Ein fast reines Präparat., von dem vorigen darin abweichend, dass es in geschmolzenem Zustande mehr röthlichbraune Farbe zeigte, in wässeriger Lösung sauer reagirte und mit Fe_2 Cl_6 violettröthliche Färbung erzeugte.

0.4167 gr. lieferten während 1 Stunde bei c* 110° getrocknet 0.4120 gr. Rückstand und

0.2942 gr. H_2O und 0.9442 gr. CO_2
oder 62.5% C. 7.91% H und 29.59% O.

C. ähnliches Präparat wie B, in geschmolzenem Zustande noch mehr röthlich gefärbt. Die wässerige Lösung, welche es beim Verdampfen zurückliess, war anfangs völlig farblos, färbte sich jedoch während des Verdunstens röthlich.

Die wässerige Lösung reagirte stark sauer und gab mit Fe_2 Cl_6 ziemlich intensive Violettrothfärbung.

0.3715 gr., während einer Stunde bei 110° getrocknet, gaben 0.3425 gr. Rückstand und

0.7913 gr. CO_2 und 0.2336 gr. H_2O oder
63% C 7.6% H und 29.4% O.

D. Dieses Präparat war erhalten durch Fällung einer Lösung eines sauerreagirenden Präparates in Chloroform mit Petroleumäther, bis sich nichts mehr ausschied. Die Petroleumätherlösung wurde dann concentrirt und einmal mit Wasser ausgeschüttelt. Die abgehobene Petroleumätherschicht wurde verdampft und auf dem Wasserbade getrocknet. Der Rückstand war gelb gefärbt, klebrig zähe, löste sich in kochendem Wasser nicht völlig auf und verbreitete beim Trocknen in hohem Masse den betäubenden Geruch.(†)

Die wässerige Lösung reagirte ziemlich sauer und gab mit Fe_2 Cl_6 ziemlich intensive Violettrothfärbung.

0.4019 gr. während 1½ Stunden bei 105°-110° getrocknet gaben 0.3657 gr. Rückstand und

0.8904 gr. CO_2 und 0.2617 gr. H_2O oder
66.% C, 7.94% H und 25.66% O.

Durch subcutane Injection von 0.0002 gr. der Präparate A. B. C und D, in 1 Cm^3 Wasser gelöst, bei Fröschen wurde nun versucht, die relative Giftwirkung und Reinheit festzustellen. Wiewohl die Präparate A. B. und C keine grossen Unterschiede zeigten, war doch im Allgemeinen die stärkste Giftwirkung

---

(*) In diesen Präparaten findet sich die Bestätigung, dass das reine *Asebotoxin* in wässeriger Lösung neutral reagirt, was ich auch früher schon fand, doch bei dem damals analysirten Präparate weiter festzustellen vernachlässigte. Bloss den bei dem Ausziehen mit absolutem Aether zurückbleibenden Anteil habe ich auf seine neutrale Reaction controlirt.

(†) Es ist wohl diese flüchtige Substanz, welche den im Yudoku somoku susetsu erwähnten Kopfschmerz verursacht.



bei A und der Reihenfolge nach etwas schwächer bei B und C.

Das Präparat D. zeigte eine deutlich geringere Wirkung. Dass die Präparate A. B und C, wiewohl die letzteren durch ihre saure Reaction und ihr Verhalten gegenüber Eisenchlorid sich unrein erwiesen,(*) dennoch nur wenig Unterschied in toxischer Wirkung zeigten, scheint mir dadurch erklärlich, dass die Unreinigkeiten auch für sich nicht unwirksam sind oder vielleicht nur zu einzelnen Procenten in B und C vorhanden sind, sodass kleine Schwankungen in den Dosen bei Fröschen von verschiedenem Gewicht, 12-15 gr., und Individualität keine constanten Unterschiede in der relativen Giftwirkung zeigen.

Nach den Analysen zu urteilen würde eine grössere Unreinheit einem höheren Kohlenstoffgehalt entsprechen, doch sind Schwankungen, wie für die reinen Präparate gefunden wurden, von 60.3-61.7% C und 7.3-7.7% H, auch derart zu interpretiren, dass die analysirten Präparate, welche vorher schon unter dem Ersiccator oder durch Schmelzung auf dem Wasserbade teilweise getrocknet waren, nicht bis zum constanten Gewicht, sondern mit Rücksicht auf die Verbreitung eines besonderen Geruches nur während etwas 1 Stunde bei C^{a} 110° getrocknet wurden.

Weil der Gewichtsverlust dabei nur 3-4% betrug, war die Verflüchtigung des eigentümlich riechenden Stoffes (Ericinol?) jedenfalls keine erhebliche und glaube ich daher, dass die angeführten Zahlen einen ziemlich genauen Ausdruck für die Zusammensetzung des *Asebotoxins* geben. Die von *Thal* weiter untersuchten, von *Rochleder* und *Schwarz* entdeckten, Körper Callutannsäure, Leditannsäure und Ledixanthin scheinen mir die Analoga zu den von mir abgeschiedenen Körper, *Aseboquercetin* etc. zu sein. Aus den Angaben von T. geht nicht hervor, in wie weit jene Körper die *Stein*'sche Paracarthaminreaction geben.

Scopolica Japonica Max. Längere Zeit, nachdem ich die Untersuchung dieser Pflanze abgeschlossen hatte, wurde mir eine kleine Probe gelber Krystalle übergeben mit der Bezeichnung *Solanin aus Scopolia Japonica* und welche schon vor mehreren Jahren dargestellt zu sein schien. Bei der Untersuchung stellte sich dieses Präparat als etwas unreines Scopoletin heraus. Es löste sich schwierig in Wasser, leicht in Ammoniak mit gelber Farbe und blauer Fluorescenz etc. und scheint somit das *Scopoletin* die Substanz zu sein, welche von Dr. Martin als Solanin aufgefasst und auch dieselbe, welche von Dr. Langgaard mit dem Namen Rotoïn bezeichnet wurde.

(*) In ihren sonstigen Eigenschaften verhielten sie sich fast gleich. Alle 4 Präparate gaben gesättigt wässerige Lösungen, welche sich mit Bleiessig (officinellem) klar mischen liessen und mit *Mayer's* Reagens milchartig weisse Trübungen gaben, welche auf Zusatz von etwa gleichem Volum Wasser wieder verschwanden. Auch reducirten sie ein Gemisch von Eisenchlorid und Ferricyankalium. Die Reaktion mit Salzsäure trat bei B und C etwas weniger rein ein als bei A.; bei D zeigte sich nur eine bräunliche Färbung.

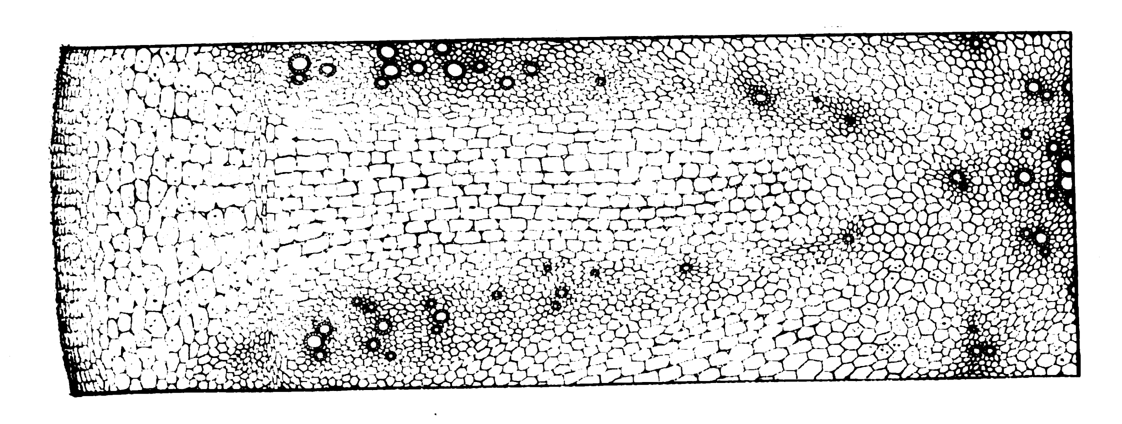
TAFELN.




B
A
B
A
3
1

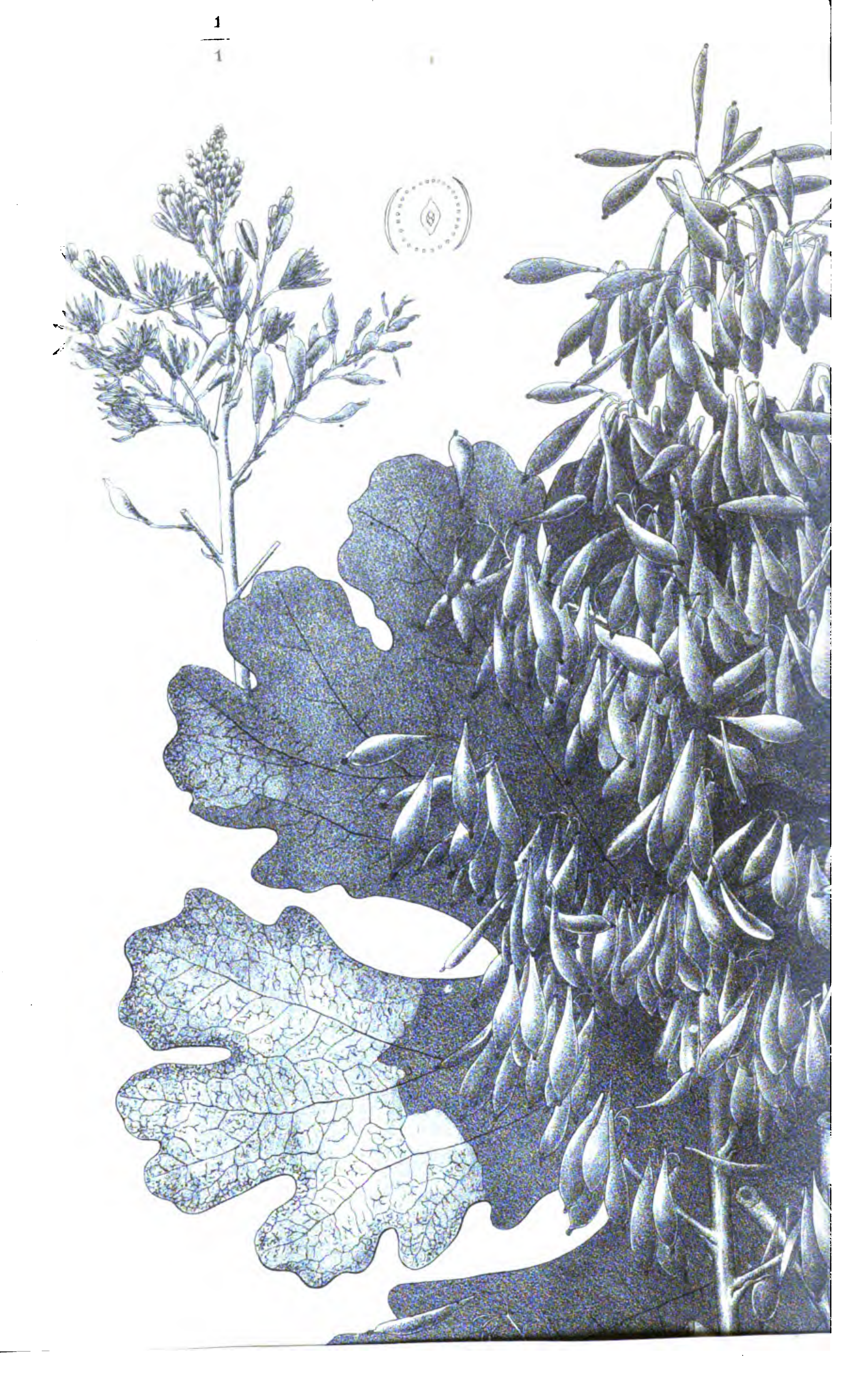
1/1

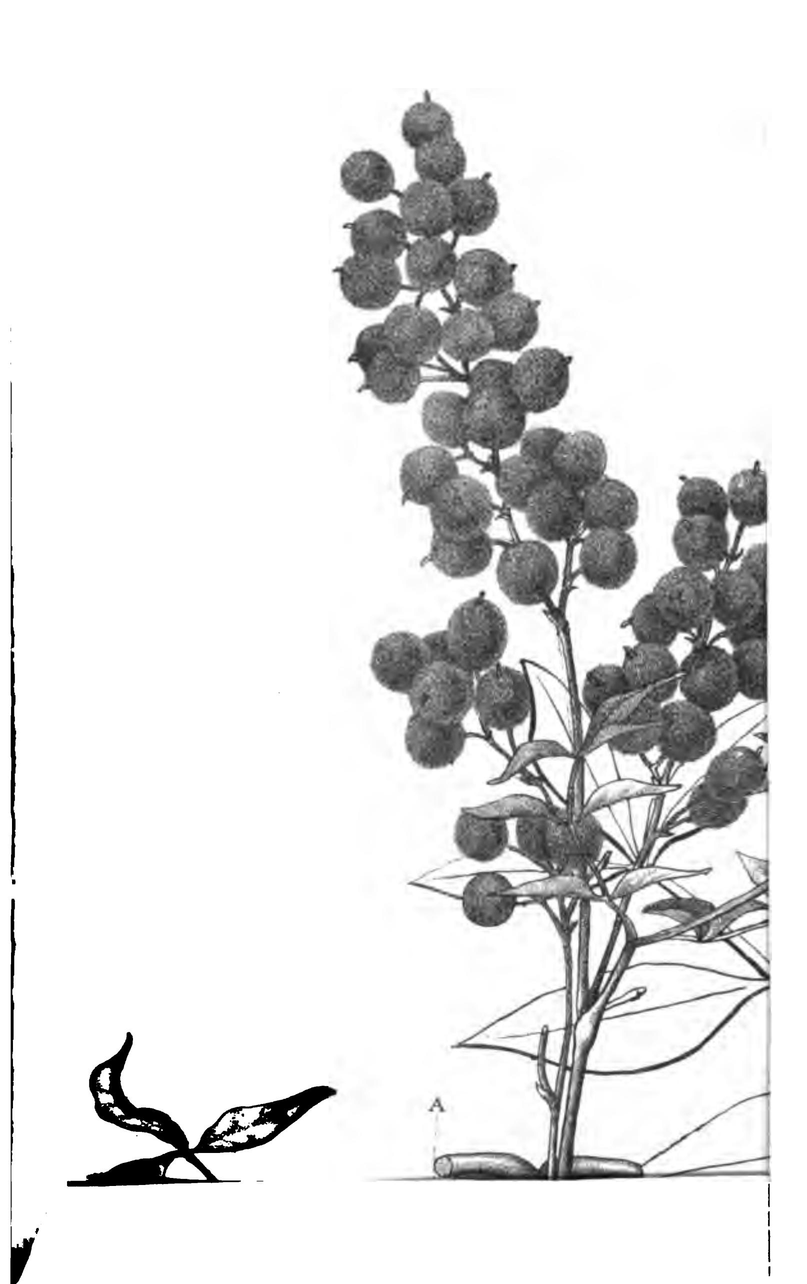
2/1



莨 菪 根

WURZEL DER SCOPOLIA JAPONICA.


1
1


A

